BISAXIAL KOORDINIERTE PHTHALOCYANINATO-RUTHENIUM(II)-KOMPLEXE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wolfram K. Kobel

aus Hornberg

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543903_0008

BISAXIAL KOORDINIERTE PHTHALOCYANINATO-RUTHENIUM(II)-KOMPLEXE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wolfram K. Kobel

aus Hornberg

1983

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Oktober 1983

Dekan	: Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter	: Prof. Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter	: Prof. Dr. G. Häfelinger

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack angefertigt, dem ich für seine Unterstützung und sein Interesse danke.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	THEORETISCHER TEIL	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	3
1.3.	Klassifizierung organischer Leiter	8
1.4.	Eindimensionale Leiter auf der Basis von Phthalocyaninen und substituierten Porphinen	9
1.5.	Zum Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters	24
1.5.1.	Allgemeine Aspekte	24
1.5.2.	EHMO-Rechnungen an $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ und $[PcCoCN]_n$	27
1.5.3.	Präparative Realisierung am Beispiel von Phthalocyaninatoeisen- und -cobaltderivaten	30
2.	PHTHALOCYANINE	36
2.1.	Darstellung	37
2.2.	Struktur	40
2.3.	Chemische und physikalische Eigenschaften	42
3.	AUFGABENSTELLUNG	45
4.	ERGEBNISSE	48
4.1.	Vorbemerkungen	48
4.2.	Darstellung von Phthalocyaninatoruthenium(II)	51
4.3.	Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit N-Donorliganden	60

4.3.1. Darstellung monomerer Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe $PcRuL_2$ mit L = Pyrazin, substituierten Pyrazinen, 4,4'-Bipyridin, Pyridazin und Pyrimidin 60

4.3.2. Spektroskopische Untersuchungen 64

4.3.2.1. ^{1}H-NMR-Spektroskopie 64

4.3.2.2. (F)IR-Spektroskopie 79

4.3.2.3. UV/VIS-Spektroskopie 83

4.3.2.4. Massenspektroskopie 85

4.3.3. Thermische Analyse 86

4.3.4. Polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Pyrazin und 4,4'-Bipyridin 88

4.4. Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Isocyaniden als axialen Liganden 98

4.4.1. Darstellung monomerer Phthalocyaninatoruthenium(II)-Derivate $PcRu(RNC)_2$ mit t-Butylisocyanid, Cyclohexylisocyanid, Benzylisocyanid und Phenylisocyanid 99

4.4.2. Spektroskopische Charakterisierung 101

4.4.2.1. ^{1}H-NMR-Spektroskopie 101

4.4.2.2. ^{13}C-NMR-Spektroskopie 106

4.4.2.3. IR-Spektroskopie 111

4.4.2.4. UV/VIS-Spektroskopie 115

4.4.2.5. Massenspektroskopie 116

4.4.3. Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit 1,4-Diisocyanobenzol und 1,3-Diisocyanobenzol 117

4.5.	Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit 1,4-Dithian und Thianthren	130
4.6.	Synthesen zum Tetra-t-butylphthalocyaninato-ruthenium(II)-System	140
5.	LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN	157
5.1.	Meßmethodik	158
5.2.	Meßergebnisse	162
5.3.	Dotierungsversuche	165
5.4.	Temperaturabhängige Messung der elektrischen Leitfähigkeit	168
5.4.1.	Entwicklung einer Meßzelle zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit an polykristallinen Proben unter konstantem Druck	169
5.4.2.	Beschreibung des Meßvorgangs	178
5.4.3.	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung an $[PcRu(p\text{-}dib)I_{1.5}]_n$	179
6.	ZUSAMMENFASSUNG	182
7.	EXPERIMENTELLER TEIL	185
7.1.	Vorbemerkungen	185
7.2.	Ausgangsverbindungen	188
7.3.	Synthese von Phthalocyaninatoruthenium(II)	188
7.4.	Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit N-Donorliganden	192
7.5.	Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Isocyaniden als axialen Liganden	198

7.6. Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit 1,4-Dithian und Thianthren 204

7.7. Synthesen zum Tetra-t-butylphthalocyaninato-ruthenium(II)-System 207

8. LITERATUR UND ANMERKUNGEN 210

ABKÜRZUNGEN:

Ac_2O	Acetanhydrid
bpy	4,4'-Bipyridin
bzNC	Benzylisocyanid
c-hxNC	Cyclohexylisocyanid
Clpyz	2-Chlorpyrazin
CT	Charge-Transfer
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschicht-Chromatographie
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon-1,4
DHB	2,5-Dihydroxybenzochinon-1,4
DMSO	Dimethylsulfoxid
dib	Diisocyanobenzol
dt	1,4-Dithian
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
EtOH	Ethanol
etpyz	2-Ethylpyrazin
FD	Felddesorption
FT	Fourier-Transform
HOAc	Essigsäure
L	Ligand
M	Metall
Δ m	Masseverlust
me_2bpy	3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridin
MeOH	Methanol

mepyz	2-Methylpyrazin
me_2pyz	2,6-Dimethylpyrazin
n-bu	n-Butyl
OEP	Octaethylporphinato
OMTBP	Octamethyltetrabenzporphinato
Pc	Phthalocyaninato
pdz	Pyridazin
phNC	Phenylisocyanid
PID	Proportional/Integral/Differential
py	Pyridin
pym	Pyrimidin
pyz	Pyrazin
RT	Raumtemperatur
S	Siemens
T	Temperatur
TAP	Tetrazaporphinato
TBP	Tetrabenzporphinato
t-bu	Tert.-butyl
t-buNC	t-Butylisocyanid
t-bupyz	2-t-Butylpyrazin
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
TG	Thermogravimetrie
th	Thianthren
THF	Tetrahydrofuran
TMP	Tetramethylporphinato
TMTSF	Tetramethyltetraselenafulvalen
TPP	Tetraphenylporphinato
tz	s-Tetrazin

1. THEORETISCHER TEIL

1.1. Einleitung

Aufgrund ihres breiten Eigenschaftsspektrums haben synthetische Polymere während der vergangenen 50 Jahre einen unbestreitbaren Stellenwert in allen Bereichen des täglichen Lebens eingenommen, der sich durch die Menge und Vielfalt der produzierten Materialien eindrucksvoll belegen läßt[1]. Die günstige Eigenschaftskombination der Metalle — hohes mechanisches Niveau, Kaltverformbarkeit, thermische und elektrische Leitfähigkeit — wird jedoch bis heute von keinem organischen Material erreicht.

Ein gravierender Nachteil der elektrisch leitfähigen metallischen Werkstoffe ist ihr hohes spezifisches Gewicht; die spezifisch leichteren organischen Polymere dagegen sind typische Isolatoren. Die Entwicklung synthetischer Materialien, die die elektrischen Eigenschaften der Metalle mit den Vorteilen von organischen Polymeren vereinigen, erschließt somit eine Substanzklasse von hohem wirtschaftlichem Wert und weiten Einsatzbereichen[2].

Neben technischen Anwendungsmöglichkeiten[3] hat insbesondere das Interesse der Festkörperphysiker an der Erforschung von Struktur-Leitfähigkeitsbeziehungen[4] die Suche nach neuartigen, elektrisch leitenden Substanzen, für die inzwischen Begriffe wie "synthetische Metalle"[5] oder "organische Leiter"

geprägt wurden, stark intensiviert. Die Fülle der in den letzten zehn Jahren auf diesem interdisziplinären Gebiet von Chemikern und Physikern erzielten Ergebnisse ist in einer Reihe von Übersichtsartikeln[2,6-29], Konferenzberichten[30-39] und Monographien[40-43] zusammengefaßt; als Forum für die Veröffentlichung von Reviews und Originalarbeiten zu diesem Themenkreis steht eine neu herausgegebene Zeitschrift[44] zur Verfügung.

Als herausragendes Einzelergebnis aus der Vielzahl der bearbeiteten Systeme soll an dieser Stelle die Entdeckung der ersten organischen Tieftemperatursupraleiter vom Typ $(TMTSF)_2X$, $(X = PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-, TaF_6^-, ReO_4^-, ClO_4^-)$[23,45] gewürdigt werden, mit der — ungeachtet der prinzipiell andersartigen strukturellen Realisierung — die bereits 1964 von LITTLE[46] postulierte Möglichkeit der Supraleitung in organischen Materialien eine zumindest ansatzweise Bestätigung fand.

Alle synthetischen Metalle unterscheiden sich in einem wesentlichen Merkmal von den klassischen Metallen und Halbleitern: einkristalline Proben leitender organischer Materialien zeigen als Konsequenz ihres molekularen Aufbaus eine mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Anisotropie ihrer optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften[47]. Diese Anisotropie strukturgebundener Eigenschaften wie der elektrischen Leitfähigkeit kommt in dem Begriff "eindimensionale Leiter" zum Ausdruck.

1.2. Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern[48)]

Die spezifische elektrische Dunkelleitfähigkeit* σ eines Festkörpers gibt den Gesamtladungstransport pro Einheitsfläche und Einheit des angelegten elektrischen Feldes an.

In der überwiegenden Zahl der Fälle erfolgt der Ladungstransport durch elektronische Ladungsträger[49)], d.h. Elektronen und/oder positive "Löcher" (Defektelektronen); die spezifische Leitfähigkeit genügt der Beziehung

$$\sigma = e\,(n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p),$$

in der e die elektrische Elementarladung, n und p die Gesamtzahl von Elektronen bzw. Löchern pro Volumeneinheit sowie μ_n und μ_p die Beweglichkeiten der beiden Arten von Ladungsträgern repräsentieren.

Entsprechend ihrem Vermögen, elektrische Ladungen zu transportieren, erfolgt eine Aufteilung elektronischer Leiter in drei Klassen:

- Isolatoren ($\sigma < 10^{-10}$ S cm^{-1})
- (Eigen)-Halbleiter ($10^{-10} < \sigma < 10^{2}$ S cm^{-1})
- Metalle oder metallische Leiter ($\sigma > 10^{2}$ S cm^{-1}).

---

* Einfachheitshalber wird im folgenden die spezifische elektrische Dunkelleitfähigkeit σ [Ω^{-1} cm^{-1}] oder [S cm^{-1}] als Leitfähigkeit bezeichnet.

Von den Metallen unterscheiden sich Halbleiter und Isolatoren auch in der Temperaturabhängigkeit ihrer Leitfähigkeit: während bei metallischen Leitern die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt ($d\sigma/dT < 0$), besitzt sie bei Halbleitern und Isolatoren einen positiven Temperaturkoeffizienten ($d\sigma/dT > 0$).

Als Mechanismen zum Transport von Ladungsträgern in organischen Festkörpern (insbesondere Halbleitern) werden im wesentlichen Tunnel-, Hopping- und Bändermodell diskutiert[50,51].

Der Tunnelmechanismus postuliert eine Elektronenwanderung zwischen benachbarten Molekülen des Festkörpers aufgrund der Tatsache, daß ein thermisch angeregtes Elektron ein unbesetztes Orbital des Nachbarmoleküls dadurch erreichen kann, daß es die zwischen beiden Molekülen bestehende Potentialbarriere mit einer Wahrscheinlichkeit ($k_T \simeq 10^{11}$-10^{14} s^{-1}) durchtunnelt, die größer ist als die Wahrscheinlichkeit, vom angeregten in den Grundzustand zurückzukehren ($k \simeq 10^8 - 10^9$ s^{-1}).

In Festkörpern mit breiten intermolekularen Barrieren, die nicht mehr durchtunnelt werden können, postuliert das Hopping-Modell eine Elektronenwanderung von einem Molekül zum benachbarten durch Überwinden der zwischen den Molekülen bestehenden Potentialbarriere; die hierfür benötigte Energie entstammt wiederum einer thermischen Aktivierung.

Im Ansatz des Bändermodells[52] resultiert aus der Annäherung atomarer bzw. molekularer Bausteine im Festkörper durch Kombination diskreter Atom- oder Molekülorbitale die Ausbildung von Kristallbändern, deren Breite vom Grad der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Bausteinen bestimmt ist. Das energetisch höchste vollbesetzte Band, das Valenzband, und das nächsthöhere nicht oder nur teilweise besetzte Leitfähigkeitsband sind durch eine Energielücke (Verbotene Zone, "gap") getrennt (Abb. 1).

Im nur teilweise besetzten Leitfähigkeitsband von Metallen sind die Elektronen frei beweglich und können als Ladungsträger fungieren (Elektronengas).

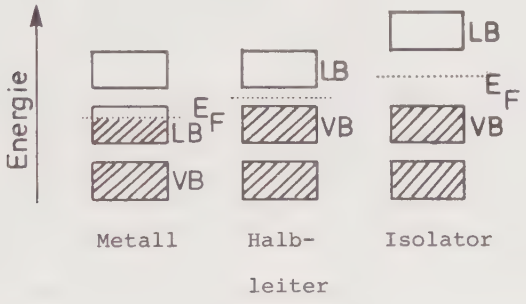


Abb. 1: Struktur und Besetzung der Energiebänder in Metallen, Halbleitern und Isolatoren; E_F = Fermienergie.

Bei Halbleitern besteht zwischen dem vollbesetzten Valenzband und dem leeren Leitfähigkeitsband eine Energielücke

von 0.2 bis 2.5 eV, die durch thermische Anregung überwunden werden kann. Als Folge dieser thermischen Aktivierung entstehen zwei teilweise gefüllte Bänder; der Zahl der ins Leitfähigkeitsband promovierten Elektronen steht dieselbe Anzahl von Löchern im Valenzband gegenüber, die ebenfalls als Ladungsträger fungieren (Elektron-Loch-Paar). Materialien, deren Leitfähigkeit ausschließlich auf der Bildung solcher Elektron-Loch-Paare beruht, werden als intrinsische Halbleiter bezeichnet.

Durch Einbau von Fremdatomen mit Elektronendonor- oder -akzeptoreigenschaften in das Gitter eines ursprünglich intrinsischen Halbleiters ("Dotierung") werden im Energiebandschema zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband diskrete Niveaus erzeugt, die Elektronen abgeben oder aufnehmen können. Zur thermischen Anregung von Elektronen aus Donorniveaus knapp unterhalb des leeren Leitfähigkeitsbands genügt eine geringere Aktivierungsenergie als für das Zustandekommen der intrinsischen Leitfähigkeit; analog lassen sich energetisch nur wenig über dem Valenzband liegende Akzeptorniveaus mit Elektronen aus dem Valenzband besetzen. Diese sogenannte "extrinsische" Leitfähigkeit wird im Unterschied zur intrinsischen Leitfähigkeit überwiegend von einer Sorte von Ladungsträgern verursacht; je nachdem, ob der Ladungstransport von Elektronen im Leitfähigkeitsband oder von Löchern im Valenzband dominiert wird, spricht man von n- oder p-Leitung (-Dotierung). Wegen der energetisch

günstigen Lage der Donor- bzw. Akzeptorniveaus kommt die extrinsische Leitfähigkeit bereits bei Temperaturen zum Tragen, bei denen der intrinsische Übergang aufgrund der größeren Energielücke noch nicht stattfindet.

Die Energiebandstruktur von Isolatoren unterscheidet sich von der der Halbleiter qualitativ durch ein breiteres gap ($\simeq 5$ eV), das durch thermische Anregung nicht mehr überwunden werden kann.

Durch Dotierung läßt sich nicht nur der Absolutwert der Leitfähigkeit von Isolatoren und Halbleitern erhöhen, vielmehr kann die dotierte Substanz bezüglich ihrer Leitfähigkeit auch metallisches Temperaturverhalten zeigen. Als Akzeptoren für eine p-Dotierung, die chemisch als Oxidationsprozeß aufzufassen ist, eignen sich z.B. Halogene, AsF_5 oder SbF_5, aber auch organische Moleküle, die elektronegativer sind als das zu dotierende Substrat (z.B. substituierte Chinone). Analog läßt sich eine n-Dotierung mit elektropositiven Reagenzien (z.B. Alkalimetallen) durchführen.

Die überragende Bedeutung der Dotierung zur Erzeugung hochleitfähiger organischer Metalle wird am Beispiel der Ioddotierung von Phthalocyaninatometallkomplexen in Kap. 1.4. diskutiert.

1.3. Klassifizierung organischer Leiter

Eine Klassifizierung organischer Leiter kann zum einen nach der Temperaturabhängigkeit ihrer Leitfähigkeit erfolgen[17]; aus der Sicht des überwiegend präparativ orientierten Chemikers erscheint jedoch eine Untergliederung nach strukturellen Kriterien zweckmäßiger[6,11,17]:

a) Konjugierte Polyene[2]
b) Charge-Transfer-Komplexe[22]
c) Metallorganische Polymere[26,27] mit direkter Metall-Metall-Wechselwirkung oder mit Metall-Ligand-Metall-Verknüpfung.

Auf eine Diskussion spezieller Beispiele insbesondere für die ersten beiden Gruppen soll an dieser Stelle verzichtet werden; hierzu wird auf die zitierten Übersichtsartikel[2,22,26,27] verwiesen, die den aktuellen Stand der Teilgebiete referieren.

Leitfähige Phthalocyaninato- und Porphinatometallkomplexe als Vertreter der Gruppe der metallorganischen Polymere werden wegen ihrer engen strukturellen Verwandtschaft zu den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen im nächsten Kapitel ausführlich behandelt.

1.4. Eindimensionale Leiter auf der Basis von Phthalocyaninen und substituierten Porphinen

Seit der Veröffentlichung der ersten Leitfähigkeitsmessungen an Phthalocyaninen[53] sind die elektrischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse intensiv untersucht worden[54]. Die teilweise stark differierenden Ergebnisse verschiedener Autoren, die der oftmals unzureichenden Reinheit der jeweiligen Proben zuzuschreiben sind, gaben mehrfach Anlaß zur Wiederaufnahme der Untersuchungen[55,56].

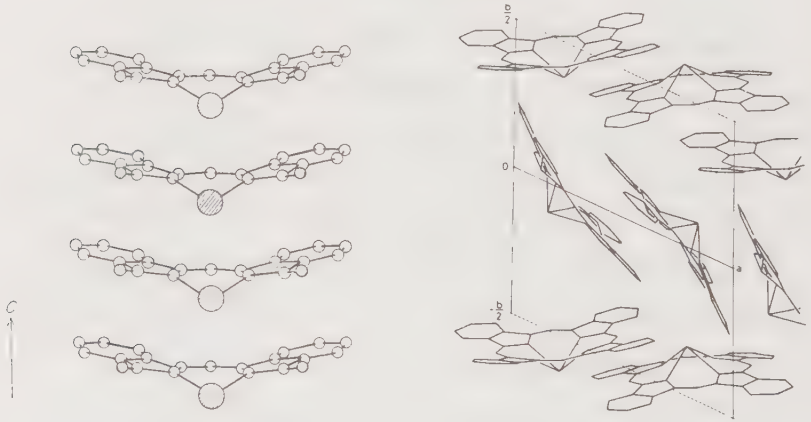
Bis auf wenige Ausnahmen (z.B. β-PcMn: $\sigma_{RT} \approx 10^{-7}$ S cm^{-1}) liegen die an Einkristallen oder polykristallinen Proben bestimmten Leitfähigkeiten von Metallphthalocyaninen PcM in der β-Modifikation ebenso wie die des metallfreien β-PcH_2 im Grenzbereich Isolator/Halbleiter (10^{-15} - 10^{-10} S cm^{-1}). Für Phthalocyanine in der α-Modifikation, die lediglich in polykristalliner Form erhalten werden konnten, werden etwas höhere Raumtemperaturleitfähigkeitswerte ermittelt (10^{-10} - 10^{-6} S cm^{-1})*. Jedoch deuten ESR-Untersuchungen an α-PcH_2 auf eine Verunreinigung der Probe durch adsorbierten Sauerstoff hin[57]; die Leitfähigkeit ist somit nicht mehr intrinsisch, sondern besitzt extrinsischen Charakter. Im intrinsischen Temperaturbereich liegen die Leitfähigkeiten

---

* Zu den strukturellen Besonderheiten der beiden Modifikationen vgl. Kap. 2.2.

von α-PcH_2 dagegen in derselben Größenordnung wie die der entsprechenden β-Modifikation[58].

Als einziges Metallphthalocyanin bildet Phthalocyaninatoblei in seiner monoklinen Modifikation Molekülstapel aus, bei denen die Stapelachse mit der Molekülachse zusammenfällt (Abb. 2a). Das Molekül selbst besitzt die Gestalt eines Federballs, dessen Trichter vom Pc-Gerüst gebildet wird und in dessen Spitze das Pb^{2+}-Ion sitzt.



a) b)

Abb. 2: a) Stapelanordnung von PcPb (monoklin)[59]
b) Kristallstruktur von PcPb (triklin); Projektion auf die (001)-Ebene[60].

Innerhalb eines Stapels bilden die Pb-Ionen eine lineare Kette mit relativ kurzen Pb-Pb-Abständen (373 pm), die als eindimensionaler Ausschnitt aus dem Metall aufgefaßt werden kann. In Übereinstimmung mit dieser Modellvorstellung eines "eindimensionalen Metalls" zeigt die entlang der Stapelachse bestimmte Leitfähigkeit eine typisch metallische Temperaturcharakteristik und einen vergleichsweise hohen Raumtemperaturwert von ca. 10^{-4} S cm^{-1} [60]. Die trikline Modifikation, in der die Einzelmoleküle ohne Pb-Pb-Kontakt seitlich versetzt und mit alternierender Orientierung ("Spitze-Spitze/Trichter-Trichter") entlang der Stapelachse angeordnet sind (Abb. 2b), weist demgegenüber eine um acht Größenordnungen geringere Leitfähigkeit auf[60].

Axial substituierte Phthalocyaninatometallderivate PcMX bzw. $PcMX_2$ zeigen ebenfalls Leitfähigkeiten zwischen 10^{-12} und 10^{-8} S cm^{-1} [61-63]; lediglich für die Osmiumderivate $PcOsX_2$ (X = Cl, Br, I) werden Werte zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ und $5 \cdot 10^{-5}$ S cm^{-1} berichtet[64].

Wahrscheinlich als Konsequenz der ausgedehnten π-Konjugation zeigen flächenpolymerisierte Metallphthalocyanine höhere Leitfähigkeiten als die entsprechenden Monomereinheiten. Für Polyphthalocyaninatokupfer (Abb. 3) wurden Werte bis ca. 10^{-1} S cm^{-1} gemessen[65], jedoch berichten japanische Autoren für anders dargestellte Proben niedrigere Werte ($\approx 10^{-9}$ S cm^{-1})[66].

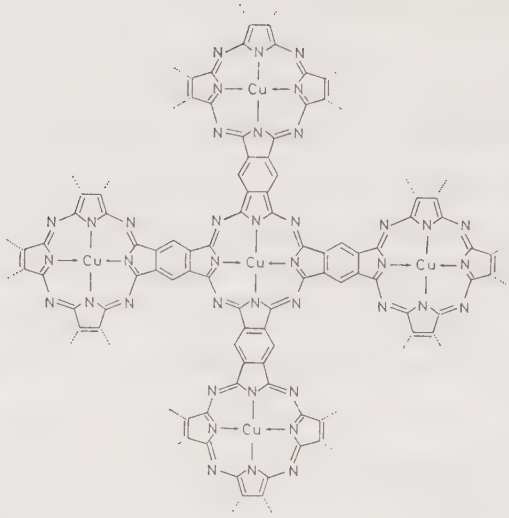


Abb. 3: Polyphthalocyaninatokupfer als Beispiel flächenpolymerisierter Metallphthalocyanine.

Die entsprechenden Polymere mit Eisen und Cobalt als zentralem Metallatom weisen Leitfähigkeiten zwischen 10^{-8} und 10^{-4} S cm^{-1} auf[66,67]; wiederum gelangen die einzelnen Arbeitsgruppen aufgrund unterschiedlicher Reinheit der untersuchten Proben zu nicht übereinstimmenden Ergebnissen.

Homogene Schichten polymerer Metallphthalocyanine lassen sich nach einem kürzlich beschriebenen Verfahren durch in situ Gasphasensynthese auf metallischen Trägern gewinnen[68].

Durch Umsetzung verschiedener monomerer Metallphthalocyanine mit Iod ("Dotierung") wurde eine Reihe hochleitfähiger polykristalliner Materialien der Stöchiometrie $PcMI_x$ (M = Co, Ni, Cu, Pt; $o < x < 3$) erhalten, die in Abhängigkeit vom Iodgehalt x Raumtemperaturleitfähigkeiten bis 4.2 S cm^{-1} ($PcCuI_{1.71}$) aufweisen. Die Tatsache, daß die unterschiedlichen Zentralatome keinen nennenswerten Einfluß auf die Leitfähigkeit der Verbindungen ausüben und auch für PcH_2I_x ähnlich hohe Leitfähigkeitswerte beobachtet wurden, legte die Vermutung nahe, daß für den Ladungstransport in dieser Verbindungsklasse weniger ein Metall-Metall-Kontakt (vgl. PcPb) als vielmehr eine π-π-Überlappung der Phthalocyaninringe innerhalb eines Stapels verantwortlich zu machen ist[69].

Die Züchtung nadelförmiger Einkristalle der Stöchiometrie $PcNiI_{1.o}$[70] ermöglichte neben der Bestimmung der Kristallstruktur auch die vergleichende Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit an einkristallinen und polykristallinen Proben[71]. Analog der monoklinen Modifikation von PcPb sind die (planaren!) PcNi-Einheiten in senkrechten Stapeln mit einem Ni-Ni-Abstand von 324 pm parallel zur z-Achse angeordnet, jedoch sind die benachbarten Phthalocyaninringe in der Abfolge ABAB... jeweils um 39.5^{o} gegeneinander verdreht (Abb. 4). Resonanz-Raman- und ^{129}Iod-Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen zufolge liegt das Iod in PcNiI in Form von I_3^--Polyanionen vor, die als fehlgeordnete Ketten in den Ecken der Elementarzelle parallel

zu den PcNi-Stapeln angeordnet sind. Die Umsetzung von PcNi mit Iod führt demnach lediglich zu einer partiellen Oxidation des Metallmakrozyklus entsprechend der Formulierung $(PcNi)^{0.33+}\ (I_3^-)_{0.33}$ und somit zur Ausbildung eines gemischtvalenten Zustands (innerhalb eines Stapels ist jede dritte PcNi-Einheit oxidiert: $[(PcNi)_2(PcNi)^+\ (I_3^-)]$. ESR-Untersuchungen an einkristallinen und polykristallinen Proben zeigen, daß die Oxidation am Makrozyklus unter Erzeugung eines organischen π-Radikalkations stattfindet; die Oxidationsstufe des Zentralatoms bleibt unverändert[71].

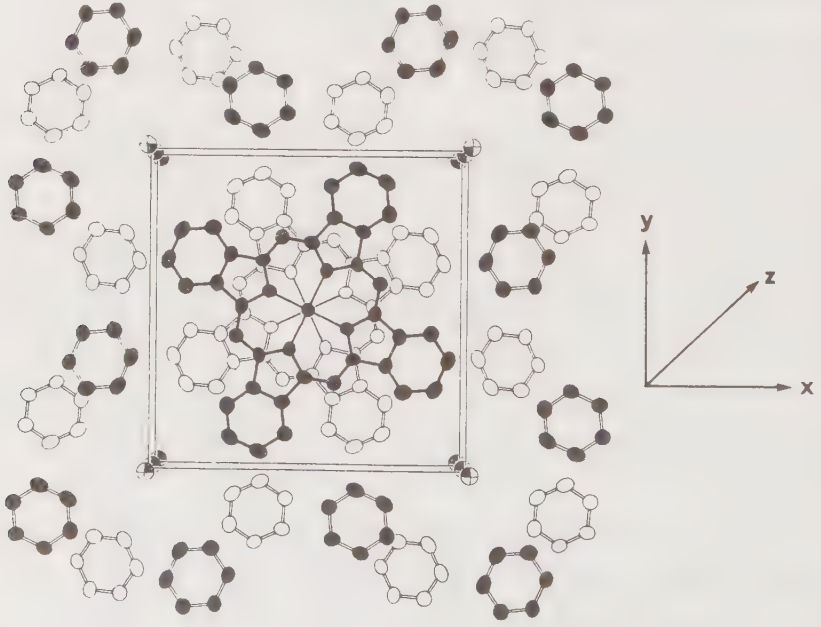


Abb. 4: Blick entlang der Stapelachse (z) auf die Elementarzelle von PcNiI.

Die erneute Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit an nach einem modifizierten Verfahren kontaktierten PcNiI-Einkristallen bis zu tiefsten Temperaturen (0.1 K) ist Gegenstand einer jüngst erschienenen Publikation[72]. Diesen neuen Ergebnissen zufolge zeigen die untersuchten Einkristalle mit abnehmender Temperatur entlang der Stapelachse eine deutliche Leitfähigkeitszunahme bis ca. 20 K und somit metallisches Verhalten ($\sigma_{300} \simeq$ 250-750 S cm^{-1}; $\sigma_{20} \simeq$ 2000-5000 S cm^{-1}). Mit weiter sinkender Temperatur fällt auch die Leitfähigkeit langsam ab und nähert sich bis zur Endtemperatur von 0.1 K asymptotisch einem Wert, der in derselben Größenordnung wie der Raumtemperaturwert liegt. Der ursprünglich beobachtete drastische Leitfähigkeitsabfall im Bereich tiefer Temperaturen ist demzufolge — wie von Anfang an vermutet[71] — lediglich ein meßtechnischer Artefakt. Bedingt durch Korngrenzenwiderstände sowie durch die statistische Orientierung der Richtung höchster Leitfähigkeit zeigen polykristalline Proben der Stöchiometrie $PcNiI_x$ ($0.56 \leqq x \leqq 3.81$) eine um zwei bis drei Größenordnungen geringere Raumtemperaturleitfähigkeit; zudem folgt aus temperaturabhängigen Messungen, daß der Ladungstransport von einem thermisch aktivierten Prozeß dominiert wird.

Nach demselben Strukturprinzip kristallisieren auch eine Reihe analoger Porphinatonickelverbindungen, z.B. $TBPNiI_{1.0}$[73], $TMPNiI_{1.0}$[74] oder $OMTBPNiI_{1.08}$[75]. Die beiden

erstgenannten Systeme weisen ähnlich hohe Raumtemperaturleitfähigkeiten auf wie PcNiI, während für OMTBPNiI — offensichtlich aufgrund des aufgeweiteten Interringabstandes (d_{Ni-Ni} = 378 pm) — um eine Größenordnung niedrigere Werte gefunden werden*. Sämtliche Verbindungen zeigen metallische Leitfähigkeitscharakteristik; erst bei Temperaturen unterhalb 100 K wird bei allen Systemen ein abrupter Leitfähigkeitsabfall beobachtet, der möglicherweise einer bei tiefen Temperaturen auftretenden Peierls-Verzerrung[12,32-34,40,43] zuzuschreiben ist[28].

Wie PcNiI sind auch die analogen Porphinatonickelderivate nur partiell oxidiert. Die Notwendigkeit einer nichtstöchiometrischen Oxidation des Metallmakrozyklus zur Erzielung hoher Leitfähigkeiten läßt sich anhand verschiedener Modellvorstellungen erklären: Bei allen bislang untersuchten Systemen führt die Umsetzung von Metallmakrozyklen mit Iod zum Aufbau eindimensionaler Polymerstrukturen (vgl. Abb. 4). Relativ geringe Interplanarabstände (PcNiI, TBPNiI) lassen aufgrund starker intermolekularer Wechselwirkungen entlang eines Stapels die Ausbildung einer eindimensionalen Bandstruktur erwarten[73], deren oberstes besetztes Band durch

---

* Der Einfluß des Makrozyklus auf die Leitfähigkeit partiell oxidierter Stapelstrukturen wird auch in einer theoretischen Arbeit diskutiert[76].

die partielle Elektronenübertragung vom Metallmakrozyklus zum Akzeptor ($\rightarrow I_3^-$) teilweise geleert ist. Für Systeme mit größerem Interringabstand und somit geringeren intermolekularen Wechselwirkungen (z.B. OMTBPNiI), bei denen der Ladungstransport eher nach einem Hopping-Mechanismus erfolgt, läßt sich die Erzeugung von Ladungsträgern anhand einer einfachen Modellvorstellung beschreiben[28,75]: Zum Ladungstransport entlang einer Kette nicht oxidierter Bausteine ("closed-shell"-System) muß zunächst eine Ladungstrennung erfolgen, die eine hohe Aktivierungsenergie erfordert:

In einer Kette, in der beispielsweise jeder dritte Baustein oxidiert ist, sind die Ladungsträger ("Löcher") dagegen bereits vorgebildet. Bei der Wanderung der Löcher entsteht jeweils eine isoenergetische Konfiguration; die Ladungsträger sind also "frei" beweglich:

Als Oxidationsmittel hat sich insbesondere molekulares Iod bewährt, da es stabile Polyanionen (I_3^-, I_5^-) bildet, die sich zudem gut in die Hohlräume von Kolumnarstrukturen einfügen. Mit TCNQ als Elektronenakzeptor wird dagegen ein

völlig anderes Strukturprinzip realisiert; (TMPNi)·(TCNQ) kristallisiert in Stapeln alternierend angeordneter TMPNi- und TCNQ-Einheiten, die nur geringe Leitfähigkeit zeigen[77]. Prinzipiell könnten gemischtvalente Zustände auch durch partielle Reduktion erreicht werden, jedoch haben sich solche Systeme als generell luftempfindlich erwiesen[26].

Während alle bislang untersuchten ioddotierten Metallphthalocyanine ebenso wie TMPNiI und OMTBPNiI eine Oxidation des Makrozyklus aufweisen, das zentrale Metallatom also nicht direkt am Ladungstransport beteiligt ist (Abb. 5a), legen ESR-Untersuchungen für TBPNiI die Formulierung eines doppelt gemischtvalenten Zustands nahe, der sich chemisch am ehesten durch ein Tautomeriegleichgewicht zwischen einer ringoxidierten $[(TBP)^{+}Ni^{II}]$ und einer metalloxidierten Spezies $[(TBP)Ni^{III}]$ beschreiben läßt[73] (Abb. 5b).

Das in Abb. 5 dargestellte Strukturprinzip verspricht zwar, wie an verschiedenen Beispielen gezeigt wurde, einen direkten Zugang zu organischen Leitern, jedoch unterliegt der Aufbau dieser Kolumnarstruktur keiner synthetischen Kontrolle, sondern wird lediglich von schwach ordnenden intermolekularen Wechselwirkungen wie VAN DER WAALS-Kräften bestimmt.

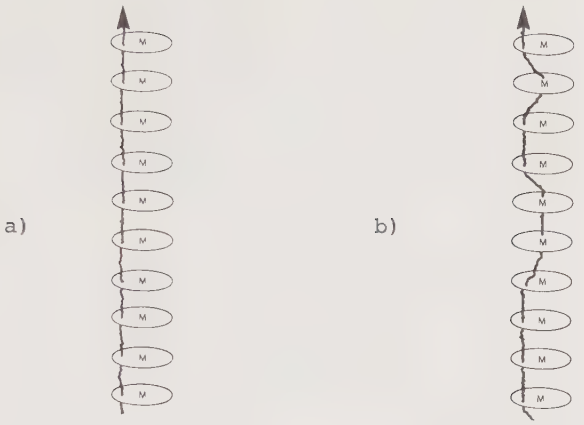


Abb. 5: Schematische Darstellung des Ladungstransports innerhalb eines Stapels partiell oxidierter Metallmakrozyklen[28)]

a) Gemischtvalentes, ringoxidiertes System

b) Doppelt gemischtvalenter Stapel (teils ring-, teils metalloxidiert).

Die eindimensionale Stapelanordnung von Metallmakrozyklen läßt sich dagegen erzwingen, wenn die Metallatome über Brückenliganden X zu einer stabilen M-X-M-X-Kette verknüpft werden (Abb. 6). Der Aufbau eines solchen "chemischen Rückgrats" mit starken kovalenten M-X-Bindungen gestattet unter Beibehaltung des vorgegebenen Strukturprinzips die systematische Variation sämtlicher strukturspezifischer Parameter.

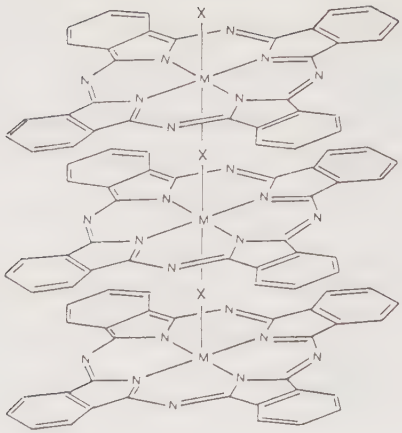


Abb. 6: Chemisch fixierte, eindimensionale Stapelstruktur $[PcMX]_n$.

Polymere des Typs $[PcMX]_n$ mit Metallen der 4. Hauptgruppe (M = Si, Ge, Sn) und Sauerstoff als Brückenligand wurden erstmalig von KENNEY[78] beschrieben; ihre elektrische Leitfähigkeit wurde von WÖHRLE[79] untersucht.

Durch Dotierung dieser Systeme mit Iod erhielt MARKS eine Reihe stabiler polykristalliner Substanzen der Stöchiometrie $[PcMOI_x]_n$, die im Vergleich zu den undotierten Ausgangsmaterialien bis zu 10^7-fach höhere Raumtemperaturleitfähigkeiten aufweisen[80]; der für $[PcSiOI_{1.55}]_n$ ermittelte Wert von 1.4 S cm^{-1} [81] liegt in derselben Größenordnung wie die Leitfähigkeiten der ioddotierten Übergangsmetallphthalocyanine $PcMI_x$ (M = Co, Ni, Cu, Pt)[69]. Mit größer

werdendem Interringabstand nimmt die Leitfähigkeit der Polymere in der Reihenfolge Si → Ge → Sn deutlich ab; derselbe Effekt wird beim Einbau längerer Brückenliganden vom Typ -O-R-O- beobachtet[81]. Resonanz-Raman-Untersuchungen zufolge liegt das Dotierungsmittel im Bereich niedriger Stöchiometrien ($x \leq 1$) ausschließlich als I_3^- vor; für höhere Konzentrationen wurde zusätzlich I_5^- nachgewiesen[82,83]. Da bei dieser Verbindungsklasse die Oxidation an der vorgebildeten Polymerkette erfolgt, lassen sich zur Dotierung auch solche Elektronenakzeptoren A verwenden, die im Fall der monomeren Übergangsmetallphthalocyanine PcM zu alternierenden Stapelanordnungen des Typs PcM/A/PcM/A... führen (TCNQ, Fluoranil, Chloranil, Bromanil, DDQ, DHB)[81,84]. Für alle dotierten Systeme konnte ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden, daß die Oxidation stets am Phthalocyaninring erfolgt[84].

Strukturdaten wurden im wesentlichen aus Röntgen-Pulverbeugungsexperimenten abgeleitet, da bislang kein einkristallines Material synthetisiert werden konnte. Der Vergleich mit Pulverdaten von Verbindungen bekannter Struktur, z.B. $PcNiI_{1.0}$, läßt auch für sauerstoffüberbrückte Systeme eine eindimensionale Stapelstruktur erwarten; nach diesem Verfahren wurde beispielsweise für das Siliciumpolymer ein Interringabstand von 333 pm ermittelt[80]. Die Formulierung einer linearen Si-O-Si-Brücke wird durch die bekannte Struktur eines Trimers $RO-(PcSiO)_3-OR$[85] gestützt, das als Ausschnitt aus dem $[PcSiO]_n$-Polymer aufgefaßt werden kann.

Mittels Computersimulationen wurden schließlich auf der Basis bekannter Daten verschiedene hypothetische Kristallstrukturen für $[PcMO]_n$-Polymere berechnet[86].

Der Ersatz des vierwertigen Zentraltoms durch ein entsprechendes Nebengruppenelement (Ti^{4+}) führt dagegen nicht zu einer sauerstoffverbrückten Polymerstruktur, sondern zu einer der triklinen Modifikation von PcPb (vgl. Abb. 2b) ähnlichen Stapelanordnung von PcTiO-Monomereinheiten mit terminalen Sauerstoffliganden[62] (Abb. 7).

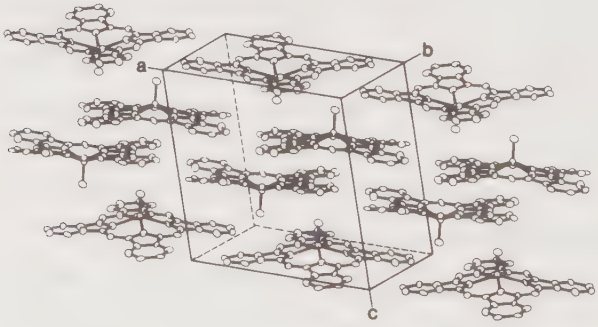


Abb. 7: Kristallstruktur der monoklinen Modifikation von PcTiO (Phase I).

Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen an pulverförmigen Proben weisen für alle untersuchten sauerstoffüberbrückten Polymere Halbleitercharakteristik aus. Mit dem

"voltage shorted compaction"-Meßverfahren[87], das durch Eliminierung von Korngrenzenwiderständen als möglicher Fehlerquelle die Untersuchung des intrinsischen Temperaturverhaltens auch an polykristallinen Proben gestattet, wurde für $[PcSiOI_{1.55}]_n$ jedoch metallische Temperaturcharakteristik bis 100 K ermittelt[88].

Das gewünschte Strukturprinzip läßt sich auch mit Fluor als Brückenatom und dreiwertigen Zentralmetallen realisieren[89,90]. Die Dotierung der Polymere $[PcMF]_n$ (M = Al, Ga, Cr) mit Iod führt ebenfalls zu gut leitenden Systemen der Stöchiometrie $[PcMFI_x]_n$; die höchste Leitfähigkeit (σ_{RT} = 5 S cm^{-1}) wurde an einer polykristallinen Probe der Zusammensetzung $[PcAlFI_{3.4}]_n$ gemessen[91]. Die Röntgenstrukturanalyse an PcGaF-Einkristallen bestätigt die Polymerstruktur: benachbarte Phthalocyanineinheiten sind über lineare, symmetrische Ga-F-Ga-Brücken (d_{Ga-Ga} = 387 pm) zu eindimensionalen Stapeln verknüpft, in denen alle Makrozyklen in ekliptischer Konformation angeordnet sind[92].

Aufgrund ihrer unzureichenden Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln kann die Dotierung der bisher beschriebenen $[PcMX]_n$-Polymere nur in heterogener Phase[93] erfolgen. Lösliche, ringsubstituierte Polymersysteme $[R_4PcMO]_n$ (R = $C(CH_3)_3$; M = Si^{4+}, Ge^{4+}) lassen sich dagegen auch homogen in flüssiger Phase dotieren[94].

Allen experimentellen Befunden zufolge nehmen die Brückenatome Sauerstoff bzw. Fluor keinen direkten Einfluß auf die Leitfähigkeit der Polymere; vielmehr wird durch die kontrollierte Verknüpfung von Makrozyklen zu einer eindimensionalen Stapelanordnung mit kurzem, fixiertem Interringabstand die strukturelle Voraussetzung für eine π-π-Wechselwirkung benachbarter Ringsysteme und somit für die Ausbildung einer Bandstruktur geschaffen[84,89,90].

1.5. Zum Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters

1.5.1. Allgemeine Aspekte

Wie im vorstehenden Kapitel ausgeführt wurde, erweist sich die streng eindimensionale Stapelanordnung mit möglichst geringem Interplanarabstand der Makrozyklen als zumindest ein notwendiges Kriterium zur Erzielung hoher elektrischer Leitfähigkeiten. Mit der Erkenntnis der Bedeutung der nichtstöchiometrischen Oxidation zur Erzeugung eines gemischtvalenten Zustands wurde schließlich auf der Basis zweier empirisch ermittelter Kriterien eine Struktur-Leitfähigkeits-Beziehung für eine Verbindungsklasse abgeleitet, in welcher der Ladungstransport der Überlappung der π-Systeme benachbarter Makrozyklen innerhalb einer Kette zugeschrieben wird.

Von den bislang entwickelten Vorstellungen unterscheidet sich das 1979 von HANACK, SEELIG und STRÄHLE[95] vorgestellte Konzept elektrisch leitender Strukturen (Abb. 8) — ungeachtet einer zumindest formalen strukturellen Ähnlichkeit — sowohl im Ansatz als auch in der Aussage.

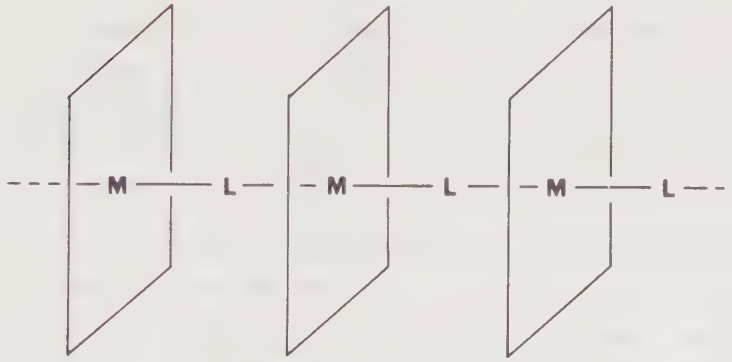


Abb. 8: Modell eines neuartigen eindimensionalen Leiters

= planares, vierzähniges Ligandensystem

M = Metall, das eine oktaedrische Koordination bevorzugt

L = linearer, zweizähniger Brückenligand mit konjugationsfähigem π-Elektronensystem.

Basierend auf einer theoretischen Voraussage von Strukturen hoher elektrischer Leitfähigkeit, die durch EHMO-Berechnungen an verschiedenen Modellsubstanzen gestützt wird[96,97], sieht das an der Universität Tübingen verfolgte Konzept im

Rahmen der präparativen Realisierungsmöglichkeiten eine systematische Variation der Grundbausteine des in Abb. 8 gezeigten eindimensionalen Modellpolymers vor.

An das äquatoriale vierzähnige Ligandensystem werden neben der Planarität und einer möglichst hohen Symmetrie dieser Untereinheit keine weiteren Anforderungen gestellt. Neben zyklischen Systemen wie dem Phthalocyanin oder Porphinderivaten können auch zwei zweizähnige Chelatliganden (z.B. Dimethyl- oder Diphenylglyoxim) oder vier einzähnige Liganden (z.B. Isonitrileinheiten) eingesetzt werden.

Als Zentralatom M kommen bevorzugt diejenigen Haupt- und Nebengruppenmetalle in Frage, die eine oktaedrische Hexakoordination anstreben. Neben den unter präparativen Aspekten interessanten Elementen der 4. Hauptgruppe (Si, Ge, Sn) eignen sich zur Realisierung elektrisch leitfähiger Strukturen insbesondere die Elemente der 8. Nebengruppe (Fe, Co, Ru) als Zentralmetalle.

Zum Aufbau einer eindimensionalen Stapelanordnung muß der Brückenligand L eine lineare Verknüpfung benachbarter Zentralatome ermöglichen; gleichzeitig sollte das M-L-M-L-Rückgrat durch kovalente oder koordinative Bindungen fest zusammengefügt sein. Geladene Liganden wie das Acetyliddianion C_2^{2-} oder das Carbodiimiddianion NCN^{2-}, die eine weitgehend kovalente Bindung zum zentralen Metallatom ausbilden, sind ebenso geeignet wie neutrale Donorliganden (Pyrazin, 4,4'-

Bipyridin, 1,4-Diisocyanobenzol), die über eine dative Bindung mit dem Metall verknüpft sind. Schließlich sind auch solche Brückenliganden denkbar, die sowohl eine kovalente als auch eine Donorbindung zu den benachbarten Metallzentren aufbauen können (CN^-, SCN^-, N_3^-).

1.5.2. EHMO-Rechnungen an $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ und $[PcCoCN]_n$

Als Grundlage für die EHMO-Rechnungen diente das Modellpolymer $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ (Abb. 9) mit dem Tetrazaporphinatosystem TAP^{2-} als äquatorialem Liganden, dem Acetyliddianion C_2^{2-} als Brücke und zweiwertigem Eisen als Zentralmetall[96].

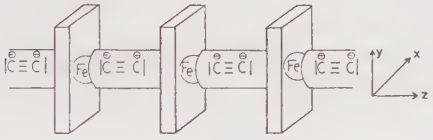
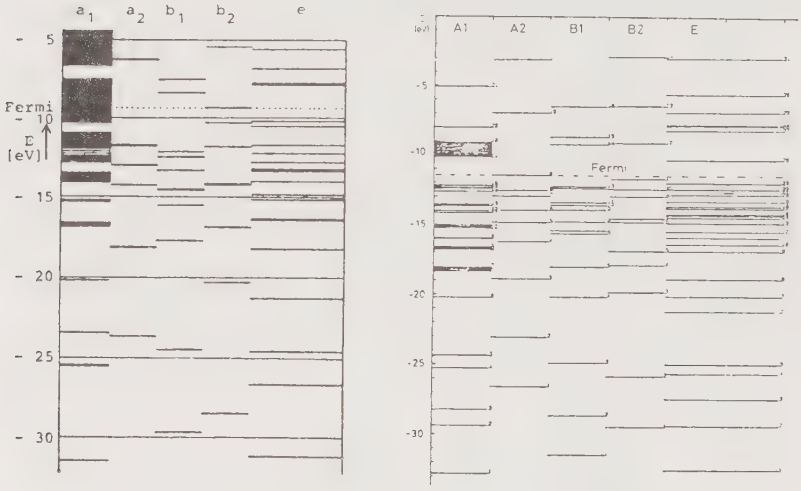


Abb. 9: Polymeres $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ als Modellsubstanz für EHMO-Rechnungen (der Ladungsausgleich wird durch Kationen außerhalb der Polymerkette erreicht).

Durch die eindimensionale Polymerisation wird die ursprüngliche D_{4h}-Symmetrie der monomeren TAPFe-Untereinheiten zu C_{4v} erniedrigt; die resultierenden Kristallorbitale gehören somit den Rassen a_1, a_2, b_1, b_2 und e an. Als Resultat der

Berechnungen ergibt sich eine unerwartet starke Verbreiterung der a_1-Bänder, die in erster Linie die σ-Orbitale des Brückenliganden enthalten (Abb. 10a).



a) b)

Abb. 10: Energiebandschemata von

a) $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$

b) $[PcCoCN]_n$.

Das für die Leitfähigkeit verantwortliche, nur teilweise gefüllte Kristallorbital $13a_1$ ist sehr stark entlang der Achse ..C_2FeC_2Fe... konzentriert und wird hauptsächlich aus dem d_{z^2}-Orbital des Eisens und den p_z-Orbitalen der Kohlenstoffatome gebildet. Zu einem geringen Prozentsatz sind

auch die p_x- und p_y-Orbitale der vier koordinierenden Stickstoffatome des TAP am Aufbau des $13a_1$-Orbitals beteiligt. Insbesondere liefern weder das π-Elektronensystem des Makrozyklus noch eine Metall-d_π-Acetylen-p_π-Wechselwirkung nennenswerte Beiträge zur Leitfähigkeit des Polymers; die Erklärung der Leitfähigkeit über eine klassische π-Konjugation ist demzufolge nicht möglich.

Die nur teilweise Besetzung des zur Leitfähigkeit führenden $13a_1$-Bandes beruht nicht auf einer ungeraden Elektronenzahl in der Elementarzelle des Polymers, sondern kommt ausschließlich durch die Überlappung von Bändern und die Lage der Fermigrenze zustande (das $13a_1$-Kristallorbital wird vom Fermi-Niveau gekreuzt). Die Energiebandstruktur von $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ läßt demnach metallische Leitfähigkeit ohne partielle Oxidation erwarten, wobei der Ladungstransport im wesentlichen der M-L-M-Kette zuzuschreiben ist.

Für das cyanidüberbrückte Polymer $[PcCoCN]_n$ weist die Rechnung eine Energielücke von ca. 1.15 eV zwischen dem Valenzband ($8a_2$) und dem ersten Leitfähigkeitsband (26e) aus (Abb. 10b). Die a_1-Bänder erscheinen wiederum stark aufgeweitet; ein breites, nicht besetztes Leitfähigkeitsband ($19a_1$) knapp oberhalb der Fermigrenze läßt gute elektrische Leitfähigkeit nach reduktiver Dotierung sowie Photoleitfähigkeit im undotierten Zustand erwarten[97].

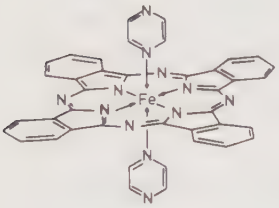
1.5.3. Präparative Realisierung am Beispiel von Phthalocyaninatoeisen- und -cobaltderivaten

Das im Gegensatz zum Tetrazaporphin[98] präparativ leicht zugängliche Phthalocyaninsystem (vgl. Kap. 2.1.) bietet sich in Form der stabilen zweiwertigen Übergangsmetallkomplexe PcFe bzw. PcCo als idealer Grundbaustein für die experimentelle Realisierung des Konzepts an.

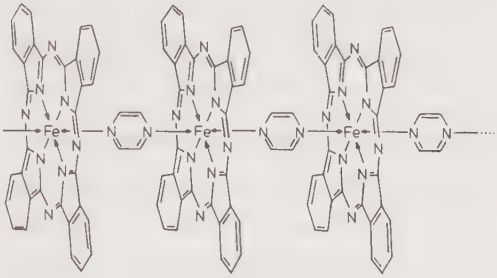
Während Polymere des Typs $[PcMC_2]_n$ (M = Si, Ge) und die entsprechenden löslichen, peripher substituierten Derivate $[R_4PcMC_2]_n$ ($R = C(CH_3)_3$, M = Ge, Sn; $R = Si(CH_3)_3$, M = Ge) als stabile Verbindungen erhalten wurden[99], die jedoch im Vergleich zu den entsprechenden Monomeren $R_4PcM(C{\equiv}C\text{-}R')_2$ ($R' = C(CH_3)_3$, C_6H_5) keine signifikante Steigerung der Leitfähigkeit aufweisen, stößt die Darstellung von Phthalocyaninatoübergangsmetallpolymeren mit C_2^{2-} als Brückenligand auf große Schwierigkeiten. Das Polymer $[Li_2(PcFeC_2)]_n$ konnte bislang nicht dargestellt werden; schon bei den Monomeren $Li_2[PcFe(C{\equiv}C\text{-}R)_2]\cdot nTHF$ ($R = C(CH_3)_3$[100], C_6H_5[101]) erwies sich die Fe-C-Bindung als äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlich.

Mit den dativ gebundenen Brückenliganden Pyrazin (pyz), 4,4'-Bipyridin (bpy) und 1,4-Diisocyanobenzol (dib) wurden insbesondere bei der Verwendung von Eisen als zentralem Metallatom stabile Koordinationspolymere erhalten. PcFe reagiert mit überschüssigem Pyrazin (Schmelze; 80°C) zum

monomeren, bisaxialen $PcFe(pyz)_2$ (1); durch Umsetzung von PcFe mit Pyrazin in Chlorbenzol (135°C) oder durch Abspaltung von einem Molekül Pyrazin aus dem monomeren $PcFe(pyz)_2$ (1) entsteht das bis ca. 240°C stabile Koordinationspolymer $[PcFe(pyz)]_n$ (2) als tiefblaues Pulver[102].



1



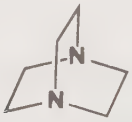
2

Die Polymerstruktur von 2 wurde durch IR-, UV/VIS- und Mößbauerspektroskopie[103] sowie durch magnetische Messungen[104] abgesichert. Die an Pulverpreßlingen ermittelte Leitfähigkeit von 2 ($\sigma_{RT} \approx 10^{-6}$ S cm^{-1}) übersteigt die des monomeren $PcFe(pyz)_2$ (1) um ca. sechs Größenordnungen; sie ändert sich nicht signifikant, wenn die peripheren Positionen des Phthalocyaninrings durch Alkyl- oder Alkoxygruppen substituiert werden[105].

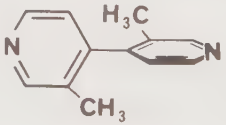
Die Polymere $[PcFe(bpy)]_n$ und $[PcFe(dib)]_n$ weisen ähnliche thermische Stabilität auf wie das Pyrazin-Polymer 2. Trotz des deutlich größeren Interringabstands ($[PcFe(dib)]_n$:

≙ 1150 pm; 2 : ≙ 700 pm) liegt die Leitfähigkeit von $[PcFe(dib)]_n$ im selben Bereich wie die von $[PcFe(pyz)]_n$ (2)[106]. Eine π-π-Wechselwirkung der Makrozyklen kann aufgrund der Interringabstände in beiden Fällen ausgeschlossen werden; vielmehr legen die beobachteten Leitfähigkeiten für $[PcFe(dib)]_n$ und $[PcFe(pyz)]_n$ (2) den Schluß nahe, daß der Ladungstransport — wie von der Theorie gefordert — entlang der zentralen Achse des Polymers erfolgt.

Um den Einfluß des axialen Liganden auf das Zustandekommen der Leitfähigkeit zu untersuchen, wurden mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan (dabco) und 3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridin (me_2bpy) als Brückenliganden die Polymere $[PcFe(dabco)]_n$ bzw. $[PcFe(me_2bpy)]_n$ synthetisiert.



dabco



me_2bpy

Die Leitfähigkeit von $[PcFe(dabco)]_n$, dessen Brückenligand im Unterschied zu $[PcFe(pyz)]_n$ (2) kein π-Elektronensystem enthält, liegt mit $\sigma_{RT} = 1 \cdot 10^{-9}$ S cm^{-1} um drei Größenordnungen niedriger als die von 2 und unterscheidet sich nur geringfügig von der des entsprechenden Monomers $PcFe(dabco)_2$ ($\sigma_{RT} = 1 \cdot 10^{-10}$ S cm^{-1})[104]. Für das Polymer $[PcFe(me_2bpy)]_n$ wird aufgrund des nicht koplanaren Brückenliganden me_2bpy und der damit verbundenen zumindest teil-

weisen Aufhebung der π-Konjugation eine um knapp zwei Zehnerpotenzen geringere Leitfähigkeit ($\sigma_{RT} = 6 \cdot 10^{-10}$ S cm^{-1}) beobachtet als für das entsprechende, nicht substituierte $[PcFe(bpy)]_n$[107].

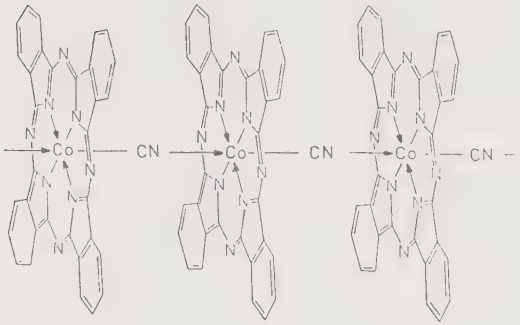
Durch Dotierung mit Iod läßt sich die Leitfähigkeit von $[PcFe(pyz)]_n$ (2) unter Erhaltung der Polymerstruktur weiter steigern; die luftstabilen Verbindungen $[PcFe(pyz)I_x]_n$ zeigen in Abhängigkeit vom Iodgehalt Raumtemperaturleitfähigkeiten bis zu 0.2 S cm^{-1} ($[PcFe(pyz)I_{2.6}]_n$)[103].

Mit zweiwertigem Cobalt als Zentraltom wurde neben dem Koordinationspolymer $[PcCo(pyz)]_n$ auch ein pentakoordiniertes Produkt derselben Stöchiometrie isoliert. Die vergleichsweise geringe Leitfähigkeit von $[PcCo(pyz)]_n$ ($\sigma_{RT} = 1 \cdot 10^{-9}$ S cm^{-1}) wird auf den langen axialen Co-N_L-Abstand zurückgeführt, der die Ausbildung eines ausgedehnten π-Systems entlang der Kette verhindert[108]. Die analoge Umsetzung mit bpy als Brückenligand führt zu einer dimeren Verbindung des Typs PcCo-L-CoPc mit pentakoordiniertem Zentralmetall[109].

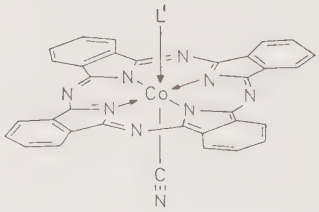
Der für das peripher unsubstituierte PcCo-System beobachtete Stabilitätsunterschied zwischen penta- und hexakoordinierten Derivaten (penta > hexa) wird im elektronenziehend substituierten Phthalocyaninsystem verringert[110]; so entsteht im Fall des tetranitrosubstituierten Metallmakrozyklus das Pyrazin-Polymer mit hexakoordiniertem Zentralatom unabhängig von den Reaktionsbedingungen als einziges Produkt.

Ausgehend von Dichloro(phthalocyaninato)cobalt(III) wurden mit pyz und bpy keine polymeren Derivate des Typs $[(PcCo^{3+}L)X^-]_n$, sondern monomere Komplexe PcCo(L)X mit metallkoordiniertem Anion erhalten[111].

Durch Abspaltung von NaCN aus $Na[PcCo(CN)_2]$ konnte das bis 220°C stabile Polymer $[PcCoCN]_n$ (3) mit dreiwertigem Cobalt als Zentralatom dargestellt werden, dessen Brückenligand CN^- zwei benachbarte Metallzentren über jeweils eine kovalente und eine koordinative Bindung verknüpft.



3



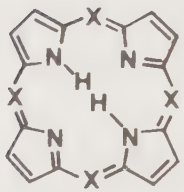
4

Bei der Umsetzung von 3 mit Basen (L') wie Pyridin, Piperidin oder n-Butylamin wird die N ⟶ Co-Bindung gebrochen; es entstehen monomere Komplexe der Zusammensetzung PcCo(CN)L' (4), deren Leitfähigkeiten um sechs bis zehn Größenordnungen geringer sind als die des Polymers 3[112].

Das entsprechende, isostrukturelle Eisen(III)-Polymer $[PcFeCN]_n$, das durch direkte Umsetzung von PcFe oder PcFeCl mit KCN in wäßriger Lösung zugänglich ist, zeigt mit $\sigma_{RT} = 6 \cdot 10^{-3}$ S cm^{-1} eine dem $[PcCoCN]_n$ (3) vergleichbare Leitfähigkeit[113].

2. PHTHALOCYANINE

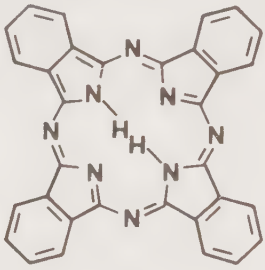
Grundkörper der Phthalocyanine ist das metallfreie Phthalocyanin, PcH_2 (5), das aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft zum Porphin (6a) auch als Tetrabenzotetrazaporphin bezeichnet werden kann.



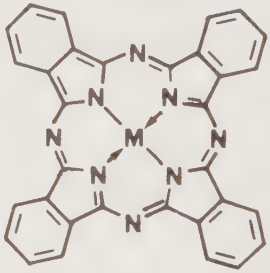
6

a: X = CH

b: X = N



5



7

Wie im Porphin (6a) und Tetrazaporphin (6b) sind auch im Phthalocyanin (5) die beiden Stickstoff-Protonen durch Metalle ersetzbar; inzwischen kennt man derartige Phthalocyaninatokomplexe, PcM (7) von 66 Metallen[114]. Im Gegensatz zu verschiedenen Metallporphyrinverbindungen, die in biologischen Prozessen als Blut- und Blattfarbstoffe oder Oxidationsenzyme eine wichtige Rolle spielen[115], kommen Phthalocyanine in der Natur nicht vor.

2.1. Darstellung

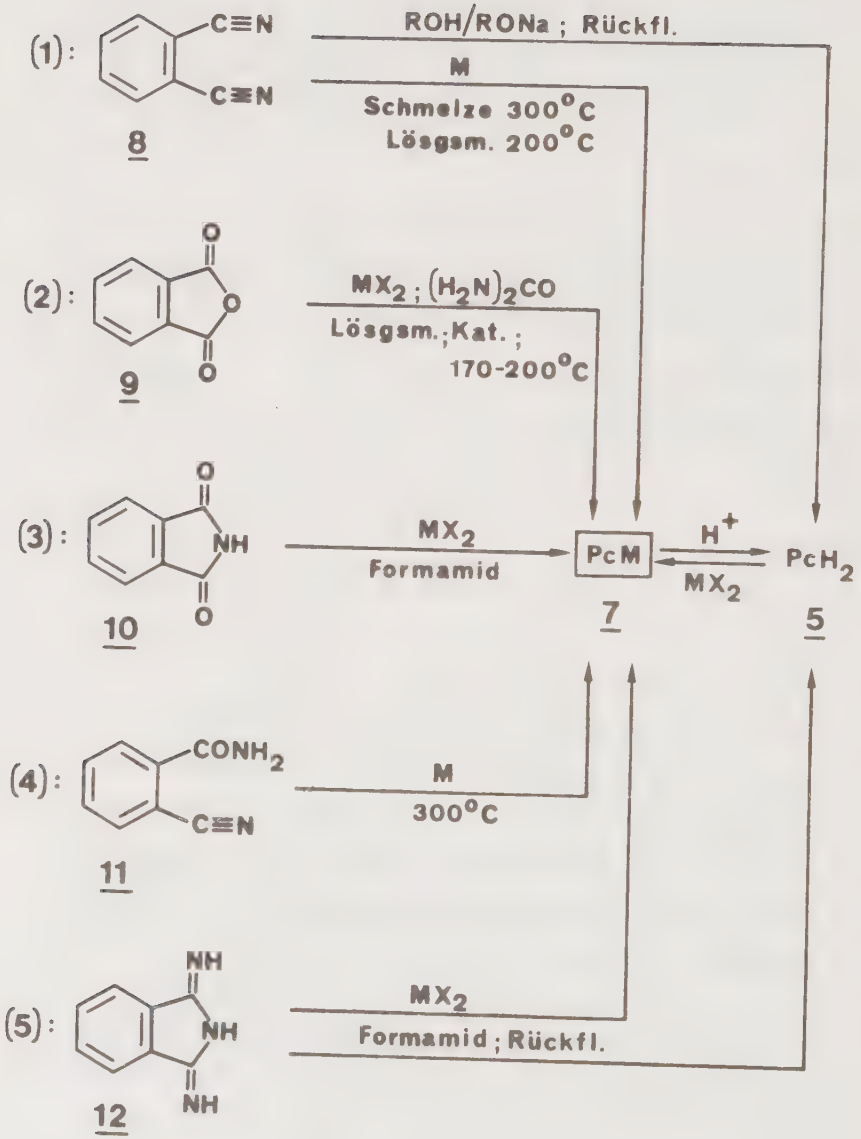
Trotz ihrer kompliziert erscheinenden Struktur können die meisten Phthalocyaninatokomplexe in einem Reaktionsschritt aus einigen leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen gewonnen werden. Schema 1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Darstellungsmethoden[114,116-119].

Zur Bildung des Phthalocyaninsystems sind Temperaturen um 250°C erforderlich; die Darstellung erfolgt deshalb in der Schmelze unter Luftabschluß ("trockene" Methode) oder in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Chinolin, 1-Chlornaphthalin oder 1,2,4-Trichlorbenzol.

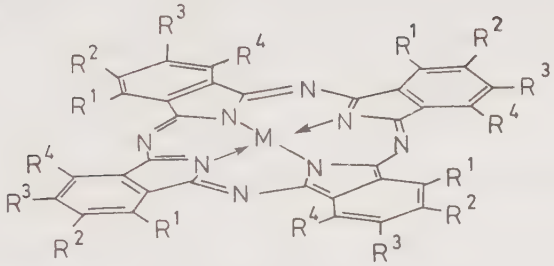
Insbesondere die "Nitrilmethode" (1) und die "Anhydridmethode" (2) sind nicht nur gängige Laborsynthesen, sondern finden auch im technischen Maßstab breiteste Anwendung. Reaktion (1) läßt sich auch mit verschiedenen Metallsalzen anstelle von feinverteiltem Metall durchführen[120]; die Umsetzung (2), bei der Harnstoff als Stickstoffquelle fungiert, wird durch Ammoniummolybdat katalysiert. Die Demetallierung der labilen Phthalocyaninatokomplexe der Alkalimetalle, die bereits durch Wasser oder verdünnte Säuren erfolgt, ist die einfachste Darstellungsmethode für das metallfreie PcH_2 (5).

Peripher substituierte Phthalocyaninatokomplexe 13 lassen sich durch Zyklisierung entsprechend substituierter Derivate der in Schema 1 aufgeführten Ausgangsverbindungen

Schema 1


(1):
C≡N
C≡N
8
ROH/RONa ; Rückfl.
M
Schmelze 300°C
Lösgsm. 200°C
(2):
O
O
O
O
9
MX2 ; (H2N)2CO
Lösgsm.;Kat. ;
170-200°C
(3):
O
NH
O
10
MX2
Formamid
PcM
7
H+
MX2
PcH2
5
(4):
CONH2
C≡N
11
M
300°C
(5):
NH
NH
NH
12
MX2
Formamid ; Rückfl.

8 - 12 gewinnen[110,121,122].



13

Die für die industrielle Produktion von Phthalocyaninfarbstoffen bedeutsame Halogenierung, die Sulfonierung sowie die Chlorsulfonierung werden dagegen am vorgebildeten Makrozyklus durchgeführt[116,119].

Aufgrund ihrer Unlöslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln bereitet die Reinigung von Phthalocyaninen oftmals beträchtliche Schwierigkeiten. Lösliche Verunreinigungen lassen sich durch Extraktion mit Aceton, Ether oder Alkoholen bzw. durch Auskochen mit Säuren oder Laugen entfernen. Das Umkristallisieren ist auch aus den bereits erwähnten hochsiedenden aromatischen Lösungsmitteln nur in geringsten Mengen (einige mg/l) möglich. Als wirksamste Reinigungsmethode erweist sich die Sublimation unter reduziertem Druck bei Temperaturen um 400°C.

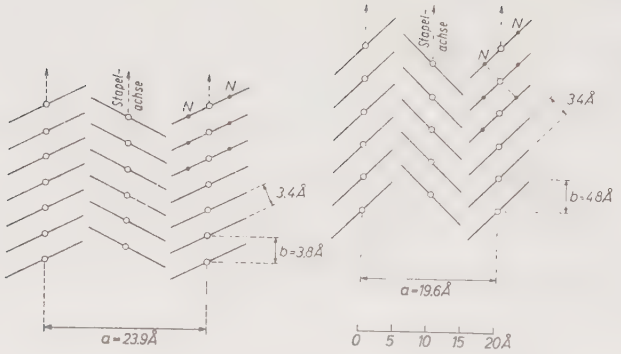
Der Reaktionsmechanismus zur Bildung der Phthalocyanine ist bislang nicht endgültig geklärt; für die Synthese von PcH_2 (5) wird ausgehend von Phthalodinitril (8) in Gegenwart von Alkoholat ein möglicher Reaktionsweg diskutiert[93,123].

2.2. Struktur

Durch gezielte Synthese verschiedener Metallphthalocyanine sowie durch oxidativen Abbau des metallfreien und metallhaltigen Systems konnte LINSTEAD 1934 zeigen[124], daß das Phthalocyaningerüst aus vier über Azabrücken verknüpften Isoindoleinheiten aufgebaut ist. Kurze Zeit später erbrachte ROBERTSON[125] anhand einer Reihe von Röntgenstrukturanalysen den Nachweis, daß die von ihm untersuchten Metall(II)-Phthalocyanine quadratisch planare Komplexe bilden und daß der Phthalocyaninring innerhalb der Meßgenauigkeit ebenfalls planar ist; derartige Metallderivate weisen demnach D_{4h}-Symmetrie auf. Abweichungen von der Planarität treten dann auf, wenn das Zentralatom entweder größer oder kleiner als die zwischen den vier Isoindol-Stickstoffatomen befindliche Lücke ist[126]. Größere Metallkationen (Sn^{2+}, Pb^{2+}) stehen über der von den Isoindol-Stickstoffatomen aufgespannten Ebene; außerdem ist das Phthalocyaninsystem etwas vom Metall weggeneigt[59,127] (vgl. Abb. 2, S. 10). Axial substituierte Derivate PcML bilden quadratisch pyramidale Komplexe, wobei das Metall durch die zusätzliche Bindung zum axialen Liganden L aus

der N_4-Ebene herausgezogen sein kann (vgl. Abb. 7, S. 22). In bisaxial substituierten Komplexen $PcML_2$ besitzt das Zentralmetall eine quasioktaedrische Umgebung mit identischen M-L-Bindungsabständen. Übergroße Zentralmetalle (z.B. Sn^{4+} in $PcSnCl_2$) werden zwar durch die beiden äquivalenten axialen Liganden in der N_4-Ebene fixiert, jedoch liegt der Phthalocyaninring nun nicht mehr eben, sondern gewellt vor[128].

Die meisten Metallkomplexe vom Typ PcM und auch das metallfreie Phthalocyanin treten in verschiedenen Kristallmodifikationen auf; beispielsweise sind für PcCu fünf polymorphe Formen gesichert[119]. Allen Modifikationen gemeinsam ist die eindimensionale Stapelung der Moleküle; sie unterscheiden sich jedoch in der Neigung der Phthalocyaninmoleküle zur Stapelachse (die α-Modifikation weist einen geringeren Neigungswinkel zwischen Molekül- und Stapelachse auf als die β-Modifikation, Abb. 11). Die α-Modifikation stellt die dichteste Packungsmöglichkeit der Moleküle dar; in der thermodynamisch stabilsten β-Modifikation erreicht das zentrale Metallatom unter Einbeziehung je eines Azabrücken-Stickstoffatoms aus den benachbarten Pc-Molekülen eine — wegen des relativ großen M-N-Abstands[130] allerdings nur schwach ausgeprägte! — quasioktaedrische Koordination.



a) b)

Abb. 11: Stapelanordnung in Phthalocyaninen[129)]

a) Schnitt durch den α-Stapel von Phthalocyaninatoplatin

b) Schnitt durch den β-Stapel von Phthalocyaninatokupfer.

2.3. Chemische und physikalische Eigenschaften

Mit Oxidationsmitteln finden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen sowohl irreversible als auch reversible Reaktionen statt. In wäßrigen Lösungen starker Oxidationsmittel wie HNO_3, Permanganat oder Cer(IV)-sulfat wird das Phthalocyaningerüst bis zum Phthalimid (10) abgebaut[124)]. Eine definierte Oxidation von Phthalocyaninatometallkomplexen unter Erhalt des Ringgerüsts gelingt z.B. mit Thionylchlorid, -bromid oder Brom als Oxidationsmittel[131)], wobei

die Oxidation sowohl am Phthalocyaninsystem als auch am zentralen Metallatom eintreten kann. Auch die entsprechende reversible Reduktion von Metall und Makrozyklus mit Hilfe lithium- oder natriumorganischer Verbindungen ist gut untersucht[132].

Auf die Bedeutung der Sulfonierung, Chlorsulfonierung und Halogenierung als elektrophile Substitutionsreaktionen am aromatischen System wurde bereits hingewiesen. Bei der Umsetzung von Metallphthalocyaninen mit Halogenen unter milden Bedingungen tritt eine reversible Additionsreaktion ein; aus dem Additionsprodukt läßt sich das Halogen durch Erwärmen im Vakuum vollständig abspalten, wobei der ursprünglich eingesetzte Metallkomplex unverändert zurückerhalten wird. Die schon mehrfach erwähnte Dotierung von Phthalocyaninatometallkomplexen und auch des metallfreien Systems 5 mit Iod, die zu nichtstöchiometrischen Oxidationsprodukten führt[69], kann als aktuelles Beispiel für die reversible Halogenaddition angeführt werden.

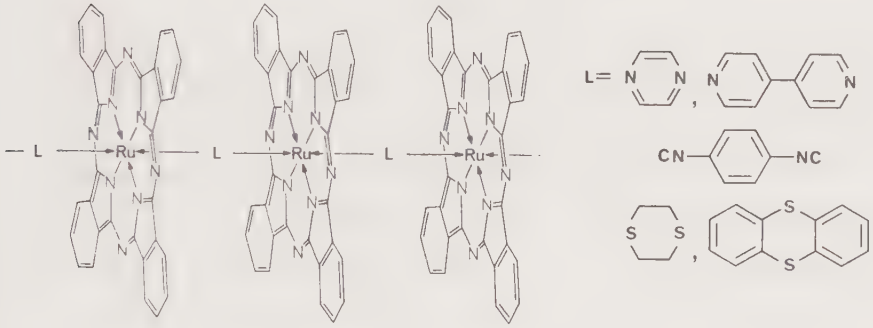
Zu den hervorstechendsten Eigenschaften der Phthalocyanine gehört neben der geringen Löslichkeit ihre für organische Verbindungen ungewöhnliche Säure- und Temperaturbeständigkeit[117]. Alkali- und Erdalkalimetallphthalocyanine werden durch verdünnte Säuren, die etwas stabileren Komplexe des Mg, Mn und Sn durch konzentrierte Schwefelsäure demetalliert; bei Abwesenheit von Sauerstoff wird jedoch in keinem Fall das Ringgerüst abgebaut. Für eine Reihe von Metall-

komplexen (Fe, Co, Ni, Cu, Zn), die in kalter konzentrierter Schwefelsäure unzersetzt löslich sind, stellt das Umfällen durch Verdünnen mit Wasser eine geeignete Reinigungsmethode dar. Viele Komplexe lassen sich darüberhinaus im Hochvakuum bei Temperaturen zwischen 400 und 500°C sublimieren.

Eine deutliche Steigerung der Löslichkeit läßt sich durch periphere Substitution des Phthalocyaninsystems erzielen. Insbesondere mit der t-Butylgruppe als raumerfüllendem peripherem Substituent[133] werden gut lösliche Phthalocyaninderivate erhalten[121a,122]; das geänderte Lösungsverhalten wird auf die Aufweitung des Abstands zwischen den Molekülebenen benachbarter Metallphthalocyanine und die somit erleichterte Solvatation der Moleküle zurückgeführt[122]. Bei hexakoordinierten Komplexen des Typs $PcMR_2$ können voluminöse Reste R in den axialen Positionen ebenfalls eine deutlich erhöhte Löslichkeit bewirken[134-136].

3. AUFGABENSTELLUNG

Im Rahmen der präparativen Realisierung des in Kap. 1.5. vorgestellten Konzepts eines neuartigen eindimensionalen Leiters[95] sollte in der vorliegenden Arbeit erstmalig der Versuch unternommen werden, eindimensional polymerisierte Phthalocyaninatoruthenium(II)-Derivate 14 darzustellen, da solche Polymere hohe Komplexstabilitäten erwarten lassen.

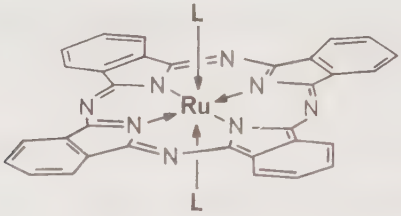


14

Als zweizähnige, koordinativ gebundene Liganden L sollten Pyrazin, 4,4'-Bipyridin, 1,4-Diisocyanobenzol und erstmalig auch Schwefelverbindungen (1,4-Dithian, Thianthren) verwendet werden.

Das Koordinationsverhalten der unterschiedlichen Ligandentypen sollte an entsprechenden, bisaxial substituierten, monomeren Komplexen 15 untersucht werden, zu deren struk-

tureller Charakterisierung spektroskopische Methoden, insbesondere NMR-Spektren, herangezogen werden sollten.



15

Zur Synthese monomerer bzw. polymerer Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe der Struktur 15 bzw. 14 war ein präparativ gangbarer Weg für die Darstellung von reinem Phthalocyaninatoruthenium(II) (16) zu entwickeln.
Außerdem sollte untersucht werden, ob besser lösliche Tetra-t-butylphthalocyaninatoruthenium(II)-Derivate prinzipiell zugänglich sind.

Die elektrischen Leitfähigkeiten der Polymere 14 sollten mit denen der entsprechenden Monomere der Struktur 15 sowie der analogen, bekannten Phthalocyaninatoeisen(II)-Polymere verglichen werden. Exemplarisch sollte geprüft werden, ob durch Ioddotierung der Polymere 14 eine Leitfähigkeitssteigerung erzielt werden kann.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte eine neue Meßzelle entwickelt werden, die die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit an polykristallinen Pro-

ben unter konstantem Druck über einen möglichst großen Temperaturbereich gestattet.

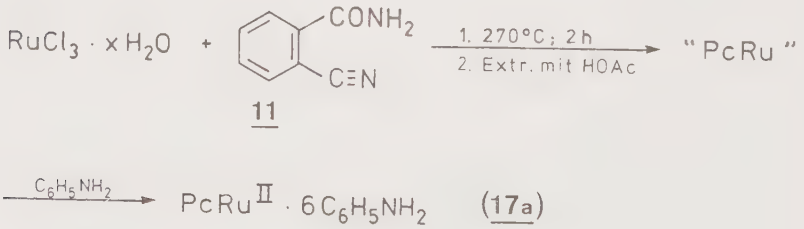
4. ERGEBNISSE

4.1. Vorbemerkungen

Aufgrund der meist unzureichenden Charakterisierung der jeweils isolierten Produkte hinterlassen die bislang erschienenen Publikationen zur Synthese von Phthalocyaninatorutheniumderivaten ein äußerst kontroverses Bild über die Natur dieser Verbindungen.

Als erste Phthalocyaninatorutheniumkomplexe wurden die Addukte $PcRu^{II} \cdot 6C_6H_5NH_2$ (17a) und $PcRu^{II} \cdot 6o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$ (17b) beschrieben, die durch Extraktion des bei der Umsetzung von Ruthenium(III)-chloridhydrat mit o-Cyanobenzamid (11) gebildeten rohen "PcRu" mit Anilin bzw. o-Toluidin erhalten wurden[137]:

(6):



11

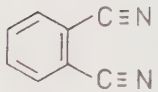
Durch Extraktion von 17a bzw. 17b mit Acetonitril sollte denselben Autoren zufolge relativ sauberes PcRu (16) dar-

stellbar sein*.

Eine andere Arbeitsgruppe berichtet für die Umsetzung derselben Ausgangsprodukte unter nahezu identischen Reaktionsbedingungen die Bildung eines Ruthenium(III)-Derivats der Stöchiometrie $PcRu^{III}Cl \cdot C_6H_4(CN)(CONH_2)$, das sich durch Soxhlet-Extraktion mit Anilin in 17a überführen läßt. Die Darstellung von 16 durch Soxhlet-Extraktion von 17a mit Acetonitril konnte nicht reproduziert werden[138].

Eine neuere Publikation stellt hingegen die Existenz von Phthalocyaninatoruthenium(III)-Verbindungen in Frage. Bei der Reaktion von Phthalodinitril (8) mit $RuCl_3 \cdot xH_2O$ entsteht ein diamagnetisches Produkt 18, das den analytischen Daten zufolge als ringhalogeniertes Ruthenium(II)-System formuliert werden muß[139]:

(7):



8 + $RuCl_3 \cdot xH_2O$ $\xrightarrow[\text{2. Extr. mit } CH_3OH \text{ 3. Extr. mit py}]{\text{1. 280°C; 4h}}$ $ClPcRu^{II}(py)_2 \cdot 4py$

18

Eine analog dargestellte Verbindung derselben Zusammen-

---

* In der Originalarbeit[137a] wird jedoch darauf hingewiesen, daß aufgrund der analytischen Daten eine Kontaminierung des Produkts durch geringe Mengen Acetonitril nicht auszuschließen ist.

setzung wurde bereits früher als dreiwertige, metallchlorierte Spezies $PcRu^{III}Cl \cdot npy$ beschrieben[138].

Wird das Rohprodukt aus der letztgenannten Umsetzung einer wiederholten Säulenchromatographie an Aluminiumoxid mit verschiedenen Elutionsmitteln (Benzol ⟶ Chloroform ⟶ THF) unterworfen, läßt sich ein bisaxial substituierter Komplex der Stöchiometrie PcRu(CO)(THF) isolieren, ein insofern überraschendes Ergebnis, als die Herkunft des Kohlenmonoxids nicht den Reaktionsbedingungen zugeschrieben werden kann und auch zur Aufarbeitung keine direkten Carbonylquellen eingesetzt wurden[140].

Die Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Phthalodinitril (8) oder PcH_2 (5) führt stets zu einem kohlenmonoxidhaltigen Produkt "PcRu(CO)", das sich durch Extraktion mit Aminliganden L, z.B. Pyridin, in das hexakoordinierte Derivat PcRu(CO)L überführen läßt[140-142]. Der Austausch von CO gegen L unter Bildung des Bis(amin)addukts $PcRuL_2$ gelingt durch Photolyse 10^{-4}molarer Lösungen von "PcRu(CO)" oder PcRu(CO)L in Gegenwart von überschüssigem Ligand[141,142].

Ohne weitere Beispiele zu zitieren, soll an dieser Stelle festgehalten werden, daß bislang weder über die Bedingungen, die — ausgehend von $RuCl_3 \cdot xH_2O$ — zu halogenfreien oder halogenierten Phthalocyaninatorutheniumderivaten führen, noch über die Natur der chlorierten Spezies Klarheit besteht und auch noch keine explizite Arbeitsvorschrift veröffent-

licht wurde, nach der die unsubstituierte Stammverbindung PcRu (16) in eindeutig charakterisierbarer Form erhältlich ist.

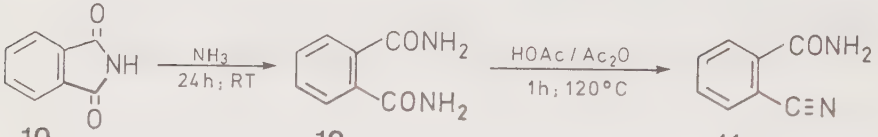
4.2. Darstellung von Phthalocyaninatoruthenium(II) (16)

Sowohl zur Wertung der in Kap. 4.1. geschilderten widersprüchlichen Ergebnisse als auch zur Einarbeitung in die Thematik schien zunächst die Reproduktion einiger Literaturvorschriften sinnvoll.

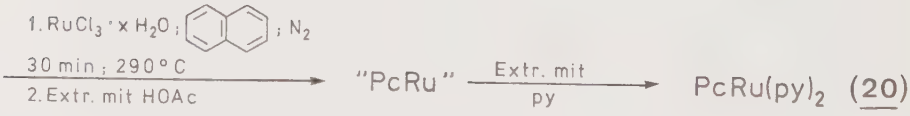
In ersten Versuchen wurde die Umsetzung von $RuCl_3 \cdot xH_2O$ mit Phthalodinitril (8) nach Gleichung (7)[139] überprüft. Das mit H_2O, MeOH, EtOH und Ether extrahierte Rohprodukt enthielt lt. Elementaranalyse noch ca. 10 % Chlor. Auch durch Zugabe von Naphthalin als Halogenfänger zur Umsetzung nach Gleichung (7) konnte der Chlorgehalt des zusätzlich mit Essigsäure extrahierten Rohprodukts nicht deutlich verringert werden. Das IR-Spektrum zeigte darüberhinaus eine deutliche C≡N-Absorption um 2230 cm^{-1}. Die Extraktion des vorgereinigten Rohprodukts mit Pyridin führte nicht wie beschrieben zu einem einheitlichen Produkt 18; vielmehr wurden dünnschichtchromatographisch mindestens zwei verschiedene Substanzen nachgewiesen. Durch präparative DC (Al_2O_3) mit THF oder Essigester als Elutionsmittel gelang zwar eine Auftrennung des Gemischs in zwei Produktzonen, jedoch enthielten beide Fraktionen noch Nitrilgruppen (IR), d.h. 18 konnte nicht isoliert werden.

Erfolgversprechender erschien dagegen die Umsetzung von $RuCl_3 \cdot xH_2O$ mit o-Cyanobenzamid (11) in Naphthalin als Lösungsmittel und Halogenfänger, über die eine Reihe halogenfreier Produkte $PcRuL_2$ synthetisiert wurden[141]. Die Darstellung von 11 erfolgt ausgehend von Phthalimid (10) über Phthalsäurediamid (19) als Zwischenstufe[137a]:

(8):



10 19 11



Das nach Gleichung (8) hergestellte rohe "PcRu" enthält deutlich weniger Chlor (max. 5 %); das IR-Spektrum zeigt jedoch noch starke Absorptionen um 2230 cm^{-1} (-C≡N) sowie zwischen 1700 und 1800 cm^{-1} (Phthalimid), die auch nach wiederholter Extraktion mit Wasser, Methanol und Essigsäure nicht vollständig verschwinden. Auf eine Extraktion des Rohprodukts mit Pyridin, die nach säulenchromatographischer Reinigung des Extrakts zu reinem $PcRu(py)_2$ (20) führen sollte (Ausbeute ca. 5 %)[141], wurde deshalb aufgrund der oben geschilderten Erfahrungen verzichtet. Dagegen konnte die Umsetzung des nach Gleichung (8) gewonnenen Rohprodukts

mit Dimethylsulfoxid zum Bis(DMSO)addukt 21[142,143] zumindest im Ansatz reproduziert werden. In Anlehnung an die Literaturvorschriften wurden 2 g rohes "PcRu" in 30 ml DMSO unter N_2-Schutz 3 h auf 130°C erhitzt. Beim langsamen Abkühlen der heiß filtrierten Lösung wurden tiefviolette, kleine Kristalle der Zusammensetzung $PcRu(DMSO)_2 \cdot 2DMSO$ (21a) erhalten, während als Rückstand der Heißfiltration mikrokristallines $PcRu(DMSO)_2$ (21b) verblieb. Ein Produkt der Stöchiometrie $PcRu(DMSO)_6$[143] wurde nicht isoliert. Den IR-Spektren (Abb. 12, 13) zufolge enthalten die DMSO-Komplexe 21 keine der bislang stets beobachteten Verunreinigungen (Nitril, Phthalimid).

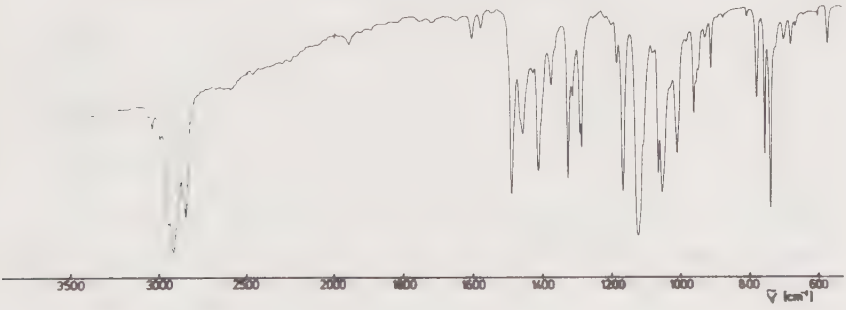


Abb. 12: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(DMSO)_2 \cdot 2DMSO$ (21a).

Das IR-Spektrum von 21a zeigt im Vergleich zu dem von 21b zusätzliche Banden bei 930, 955, 1055 und 1290 cm^{-1}, die dem als Kristallsolvens enthaltenen unkoordinierten DMSO zugeordnet werden können; weitere Informationen lassen sich

den Spektren aufgrund des Fehlens von Vergleichsdaten nicht entnehmen.

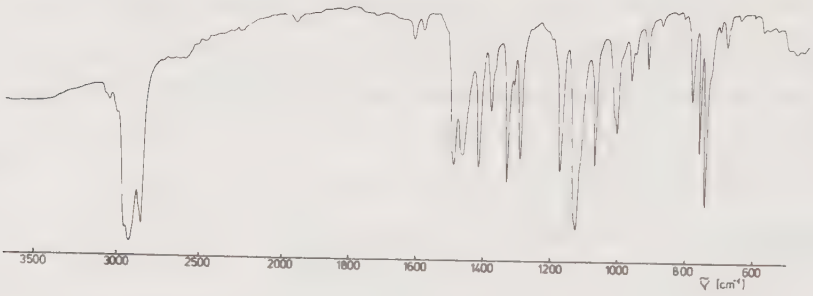


Abb. 13: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(DMSO)_2$ (21b).

Auch die Frage, ob der axiale Ligand S- oder O-koordiniert vorliegt, kann anhand des IR-Spektrums nicht sicher geklärt werden[142]. Sowohl S- als auch O-gebundene (DMSO)ruthenium(II)-Komplexe sind bekannt, z.B. enthält das $Ru(DMSO)_6^{2+}$-Kation jeweils drei S- und drei O-koordinierte DMSO-Liganden[144]. Elektrochemische Untersuchungen an 21b deuten auf S-gebundenes DMSO hin[142]; für den 21a analogen Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplex wurde durch Röntgenstrukturanalyse belegt, daß beide axialen DMSO-Liganden über Schwefel an das zentrale Metallatom koordiniert sind[145].

Aufgrund der hinreichenden Löslichkeit in Chloroform konnte von $PcRu(DMSO)_2 \cdot 2DMSO$ (21a) ein ^1H-NMR-Spektrum aufgenommen werden (Abb. 14), während entsprechende Versuche für 21b unter analogen Bedingungen — wie schon in der Literatur be-

schrieben[142] — wegen der zu geringen Löslichkeit der Verbindung erfolglos blieben. Das ^{1}H-NMR-Spektrum liefert wichtige Informationen zur Charakterisierung von 21a*. Zum einen bestätigt die Integration der Signalgruppen die aus der Elementaranalyse abgeleitete Stöchiometrie PcRu:DMSO = 1:4, zum andern rechtfertigen die bei δ = -1.18 ppm bzw. 2.58 ppm erscheinenden Signale der Methylprotonen des axial koordinierten bzw. freien Liganden die Formulierung eines bisaxial substituierten Komplexes mit zwei Molekülen Kristallsolvens.

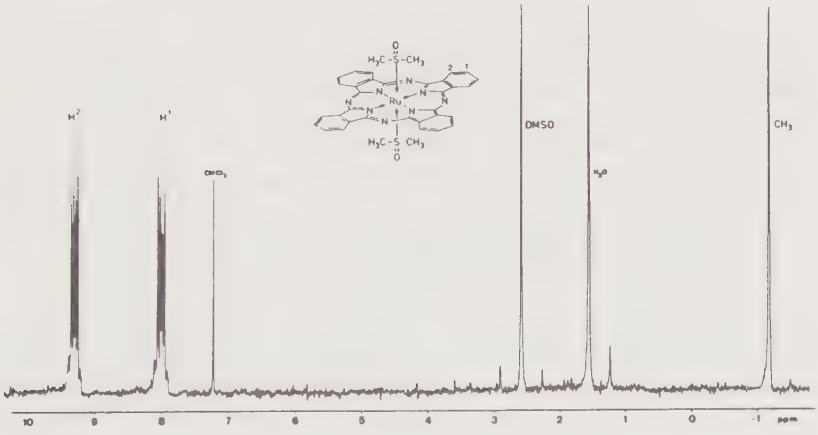


Abb. 14: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(DMSO)_2 \cdot 2DMSO$ (21a).

---

* Allgemeine Kriterien für die Anwendbarkeit der ^{1}H-NMR-Spektroskopie zur strukturellen Charakterisierung von $PcML_2$-Derivaten werden in Kap. 4.3.2.1. besprochen.

Als besonders geeignete Methode zur Bestimmung der Stöchiometrie von Koordinationsverbindungen des Typs PcM·nL (M = Fe, Co) hat sich die thermische Analyse der Komplexe erwiesen[105,111]. Mit dem TG/DTG/DTA-Experiment wird die thermische Zersetzung von Koordinationskomplexen gemäß Gleichung (9) in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt:

$$\text{(9):} \qquad PcM \cdot nL \xrightarrow[N_2\text{-Atmosphäre}]{\nabla} PcM + n{\cdot}L\uparrow$$

Die TG-Kurve (Thermogravimetrie) registriert den durch die Abspaltung des flüchtigen Liganden verursachten Masseverlust; das DTG-Signal als erste Ableitung der TG-Kurve (Differentialthermogravimetrie) erleichert u.a. die genauere Bestimmung des Temperaturintervalls, in dem ein Masseverlust stattfindet. Die mit dem Masseverlust verbundene Enthalpieänderung läßt sich durch die simultane Aufzeichnung eines DTA-Signals (Differenzthermoanalyse) verfolgen.

Das Ergebnis der thermischen Analyse von $PcRu(DMSO)_2 \cdot 2DMSO$ (21a) ist in Abb. 15 wiedergegeben. Wie schon anhand des ^1H-NMR-Spektrums gezeigt wurde, enthält 21a zwei Sorten nichtäquivalenter DMSO-Moleküle, die thermisch in zwei getrennten Stufen abgespalten werden. Beim Aufheizen der Probe im Stickstoffstrom (Einwaage ca. 100 mg; Heizrate 2 K/min; 20 ml N_2/min) erfolgt zunächst die Abspaltung des als Kristallsolvens enthaltenen DMSO im Temperaturbereich

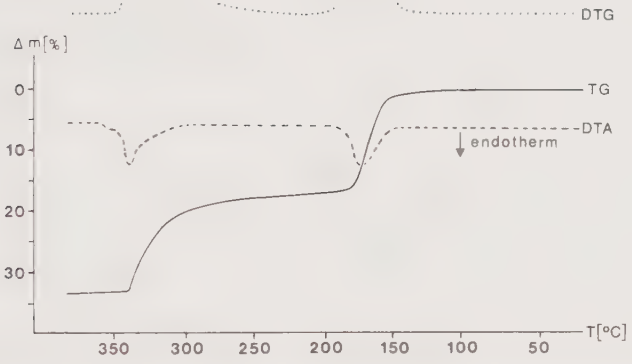


Abb. 15: Simultane TG/DTG/DTA von $PcRu(DMSO)_2 \cdot 2DMSO$ (21a).

zwischen 145 und 190°C; der Verdampfungsprozeß des nicht koordinierten Liganden aus dem Kristallverband ist durch ein endothermes DTA-Signal (T_{max} = 175°C) charakterisiert. In einem zweiten Schritt findet dann die Abspaltung des axial koordinierten DMSO statt, die bei 340°C beendet ist. Das endotherme Maximum der DTA-Kurve bei 330°C zeigt den Bruch der koordinativen M-L-Bindung an. Die für die beiden Stufen (Gleichung (10)) ermittelten Masseverluste von

16.6 % bzw. 16.2 % stehen im Einklang mit dem berechneten Wert (16.8 %). Wird der Aufheizvorgang kurz nach der zweiten Abspaltungsstufe beendet*, verbleibt als Rückstand

(10):

$$\underset{\underline{21a}}{PcRu(DMSO)_2 \cdot 2\,DMSO} \xrightarrow[-2\,DMSO]{145\text{-}190^{\circ}C} \underset{\underline{21b}}{PcRu(DMSO)_2} \xrightarrow[-2\,DMSO]{\text{bis } 340^{\circ}C} \underset{\underline{16}}{PcRu}$$

PcRu (16), das der Elementaranalyse zufolge Schwefel und Chlor nur noch im Bereich der für diese Elemente typischen Fehlergrenzen enthält (jeweils ca. 0.2 %). Auch das Massenspektrum von 16 liefert keinen Hinweis auf halogenierte Produkte; als Peak höchster Masse wird der M^+-Peak (m/e = 614) mit einer relativen Intensität von 40 % detektiert. Mit der thermischen Abspaltung von DMSO aus 21a bzw. 21b, die sich im Hochvakuum bei Temperaturen um 330°C auch im Gramm-Maßstab durchführen läßt, wurde somit eine reproduzierbare Methode gefunden, nach der das für die weiteren Umsetzungen benötigte PcRu (16) in befriedigender Reinheit darstellbar ist.

---

* Bei weiterer Temperatursteigerung wird ab ca. 600°C ein stetiger Masseverlust beobachtet, der der teilweisen Zersetzung des makrozyklischen Systems zuzuschreiben ist. Der TG-Rückstand einer bis 670°C erhitzten Probe ergibt kein definiertes IR-Spektrum mehr.

Das IR-Spektrum des aus 21 gewonnenen PcRu (16) ist nicht identisch mit dem Literaturspektrum[137a] (hierzu vgl. die Fußnote auf S. 49). Im Unterschied zu diesem sowie sämtlichen in der vorliegenden Arbeit abgebildeten IR-Spektren axial koordinierter Phthalocyaninatorutheniumverbindungen besitzen die Banden bei 770 und 754 cm^{-1} nahezu gleiche Intensität (Abb. 16). Die deutliche Intensitätsabnahme der Bande bei 770 cm^{-1} kann als ein qualitativer Hinweis für die erfolgte Umsetzung zu einem axial koordinierten Derivat gewertet werden*.

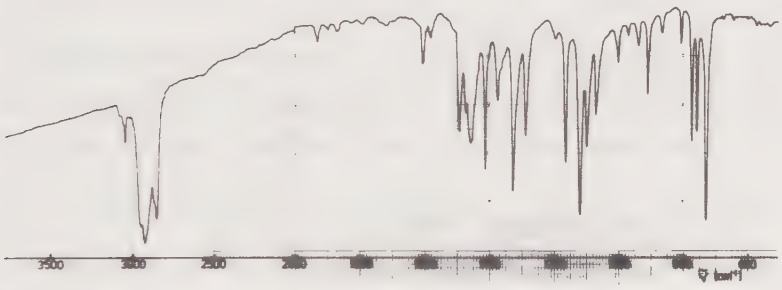


Abb. 16: IR-Spektrum (Nujol) von PcRu (16).

Die Reproduktion der Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit Phthalodinitril (8)[140] führte zu einem Produkt, dessen Formulierung "PcRu(CO)" aufgrund der im

---

* Dieselbe Beobachtung wird beim Vergleich der IR-Spektren von β-PcFe und $PcFeL_2$-Addukten[105] gemacht.

IR-Spektrum auftretenden intensiven Absorption bei 1970 cm^{-1} gerechtfertigt erscheint. Versuche, diese Verbindung auf analogem Weg über das Bis(DMSO)addukt 21 zu reinigen, gelangen nur ansatzweise. Weder durch Umsetzung des Rohprodukts mit DMSO noch durch anschließende thermische Behandlung des erhaltenen DMSO-Komplexes konnte das stabil koordinierte Kohlenmonoxid quantitativ abgespalten werden.

4.3. Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit N-Donorliganden

4.3.1. Darstellung monomerer Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe $PcRuL_2$ mit L = Pyrazin, substituierten Pyrazinen, 4,4'-Bipyridin, Pyridazin und Pyrimidin

Die Darstellung bisaxial substituierter Komplexe $PcRuL_2$ (L = Pyridin, 4-Methylpyridin, 4-t-Butylpyridin) kann nach verschiedenen Methoden erfolgen:

a) durch direkte Umsetzung (Extraktion) von "PcRu" mit reinem Ligand[139,141,142]

b) ausgehend von $PcRu(DMSO)_2$ (21b) durch Ligandenaustausch[142]

c) durch Photolyse von "PcRu(CO)" im reinen Ligand oder in einer Lösung von L in Methylenchlorid[142].

Wie in Vorarbeiten gezeigt wurde, läßt die Umsetzung nach Methode a) bei Verwendung von rohem "PcRu" keine sauberen

Endprodukte erwarten, bei Verwendung von gereinigtem PcRu (16) sollten jedoch definierte Monomere $PcRuL_2$ darstellbar sein. Nach diesem Verfahren wurde PcRu (16) zunächst in einer Pyrazin-Schmelze unter N_2-Schutz 24 h auf 80°C erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Liganden durch Auswaschen des erkalteten Schmelzkuchens mit Methanol oder Absublimieren im Vakuum wurde das entsprechende Bisaddukt $PcRu(pyz)_2$ (22) in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert. Auf analogem Weg konnten durch Umsetzung von 16 mit 2-Methylpyrazin (mepyz), 2,6-Dimethylpyrazin (me_2pyz), 2-Ethylpyrazin (etpyz), 2-t-Butylpyrazin (t-bupyz), 2-Chlorpyrazin (Clpyz), 4,4'-Bipyridin (bpy), Pyridazin (pdz) und Pyrimidin (pym) die Monomere $PcRu(mepyz)_2$ (23a), $PcRu(me_2pyz)_2$ (23b), $PcRu(etpyz)_2$ (23c), $PcRu(t\text{-}bupyz)_2$ (23d), $PcRu(Clpyz)_2$ (23e), $PcRu(bpy)_2$ (24), $PcRu(pdz)_2$ (25) und $PcRu(pym)_2$ (26) in guten Ausbeuten dargestellt werden.

Die blauen bis violetten pulverförmigen, teilweise auch feinkristallinen Monomere 22-26 sind in Substanz weder oxidations- noch feuchtigkeitsempfindlich. Sie sind in niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen, Aceton oder Ether praktisch unlöslich, können jedoch im Unterschied zu den analogen Phthalocyaninatoeisen(II)-Verbindungen ausnahmslos und ohne merkliche Zersetzung in Chloroform gelöst werden; erwartungsgemäß zeigt 23d mit 2-t-Butylpyrazin als axialem Ligand die höchste Löslichkeit. Während $PcFe(pyz)_2$ (1) in Lösung unter Abspaltung von einem Molekül Pyrazin rasch zum unlöslichen $[PcFe(pyz)]_n$

(2) polymerisiert[105], bildet $PcRu(pyz)_2$ (22) unter gleichen Bedingungen lediglich geringe Mengen (ebenfalls löslicher) niederer Oligomere*. Aufgrund der vergleichsweise geringen Löslichkeit von $PcRu(bpy)_2$ (24) in $CHCl_3$ wird eine sichere Aussage über das Verhalten dieses Systems in Lösung erschwert. Die besser löslichen Monomere 23a-e, 25 und 26 zeigen dagegen in Lösung keinerlei Tendenz zur Oligomerisation.

Offensichtlich aufgrund einer sterischen Blockierung beider potentieller Koordinationszentren durch o-ständige Substituenten konnten keine $PcRuL_2$-Addukte mit L = 2,5-Dimethylpyrazin, 2,3,5,6-Tetramethylpyrazin und Phenazin isoliert werden. Aus sämtlichen Ansätzen wurde PcRu (16) jeweils unumgesetzt zurückgewonnen; entsprechende Beobachtungen wurden bereits für PcFe[105] bzw. PcCo[111] gemacht. Für die gescheiterte Umsetzung des letztgenannten Systems mit 2-t-Butylpyrazin werden ebenfalls sterische Gründe verantwortlich gemacht[111]; derselbe Ligand konnte jedoch mit PcRu (16) zu einem stabilen Bisaddukt 23d umgesetzt werden.

Obwohl sich die direkte Umsetzung von PcRu (16) im überschüssigen Ligand als allgemein anwendbare Methode zur Synthese monomerer $PcRuL_2$-Komplexe erwies, wurden weitere Darstellungsverfahren zumindest exemplarisch auf ihre Ver-

---

* Zur NMR-spektroskopischen Identifizierung oliogmerer Verunreinigungen vgl. Kap. 4.4.3.

wertbarkeit überprüft. Das Arbeiten in Lösung (16 wird mit einem 20-30fachen Überschuß des Liganden in $CHCl_3$ unter Rückfluß erhitzt) ist prinzipiell ebenfalls möglich, bringt jedoch im Vergleich zur "trockenen" Methode keine Vorteile. Nach diesem Verfahren hergestelltes $PcRu(pyz)_2$ (22) enthält erwartungsgemäß auch niedere Oligomere (s.o.).

Aus der Umsetzung von $PcRu(DMSO)_2$ (21b) mit einem 20fachen Überschuß von Pyrazin (Schmelze; 80°C) wurde nach Auswaschen des Schmelzkuchens mit Methanol ein (NMR-spektroskopisch identifiziertes) Gemisch aus $PcRu(pyz)_2$ (22) und PcRu(DMSO)(pyz) isoliert, das zwar auf der analytischen DC-Platte ($Al_2O_3/CHCl_3$) in zwei eng beisammenliegende Substanzflecke (R_f-Werte: 0.8-0.9) auftrennbar ist, jedoch weder durch präparative DC noch säulenchromatographisch sauber getrennt werden kann. $PcRu(pyz)_2$ (22) läßt sich generell nicht chromatographisch reinigen, da unter diesen Bedingungen zusätzlich größere Mengen oligomerer Produkte mit ähnlichen R_f-Werten gebildet werden. Sämtliche mit $CHCl_3$ eluierten Produkte enthalten lt. Elementaranalyse Chloroform als Kristallsolvens, das durch Trocknen im Vakuum bei 70°C nicht entfernt werden kann.

Analog Methode c) wurde rohes "PcRu(CO)" in einer Photolyseapparatur (UV-Tauchlampe) mit überschüssigem Pyrazin in CH_2Cl_2 unter Rückfluß erhitzt. Eine vollständige Umsetzung konnte nur beim Arbeiten mit sehr geringen Konzentrationen (max. 100 mg "PcRu(CO)" in 200 ml CH_2Cl_2) und

mit mehrstündigen Belichtungszeiten erreicht werden; das so gewonnene Produkt enthält wiederum Oligomere. Zur Darstellung monomerer Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe im präparativen Maßstab ist dieses Verfahren nicht geeignet, da lediglich geringe Substanzmengen umgesetzt werden können. Ohne zusätzliche Belichtung lassen sich ausgehend von "PcRu(CO)" auch bei höheren Reaktionstemperaturen keine einheitlichen kohlenmonoxidfreien Produkte isolieren. Wird "PcRu(CO)" in überschüssigem 2-Methylpyrazin auf 150°C erhitzt, entsteht lediglich ein Gemisch aus $PcRu(mepyz)_2$ (23a) und PcRu(CO)(mepyz), das ebenfalls nicht säulenchromatographisch getrennt werden kann, dessen beide Komponenten sich jedoch NMR-spektroskopisch eindeutig identifizieren lassen.

Insgesamt betrachtet übertrifft keine der zusätzlich untersuchten Methoden zur Darstellung monomerer $PcRuL_2$-Addukte die direkte Umsetzung von PcRu (16) mit überschüssigem L weder hinsichtlich der Ausbeute noch der Reinheit der isolierten Produkte.

4.3.2. Spektroskopische Untersuchungen

4.3.2.1. ^{1}H-NMR-Spektroskopie

Nach der Veröffentlichung erster ^{1}H-NMR-Daten durch LEVER[117] wurden lösliche, bisaxial substituierte Phthalocyaninatometallderivate mit kovalent oder koordinativ ge-

bundenen Liganden ab 1966 insbesondere von KENNEY[135,143,146] intensiv NMR-spektroskopisch untersucht.

Aufgrund des ausgeprägten Ringstroms des heteroaromatischen 18π-Elektronensystems erfahren sowohl die Signale der aromatischen Ringprotonen des Phthalocyaninrings als auch der Protonen der axialständigen Liganden charakteristische Verschiebungen. In Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen auf der Basis des Ringstrommodells[147] erscheinen die Pc-Protonen als typisches AA'BB'-System[148,149] bei tiefem Feld mit Zentren um ca. 9 bzw. 8 ppm. Die Resonanzen der Protonen der axialständigen Liganden erscheinen dagegen generell hochfeldverschoben. Zur Abschätzung des Ausmaßes der Hochfeldverschiebung in Abhängigkeit von der Entfernung des betrachteten Protons vom Zentrum des Ringsystems sind in Abb. 17 die aus Modellrechnungen abgeleiteten Verschiebungsinkremente[146b,d] als Linien gleicher Abschirmung in einem Koordinatensystem dargestellt, dessen Ursprung im Zentrum des Pc-Rings liegt. Die an einem Komplex bekannter Struktur experimentell ermittelten Verschiebungsinkremente stimmen gut mit den berechneten Werten überein[146d].

Wegen dieser ausgeprägten axialen Dispersion der chemischen Verschiebung eignen sich verschiedene Phthalocyaninatometallkomplexe, u.a. auch PcRu, als NMR-Shiftreagenzien z.B. für aliphatische oder aromatische Amine[143].

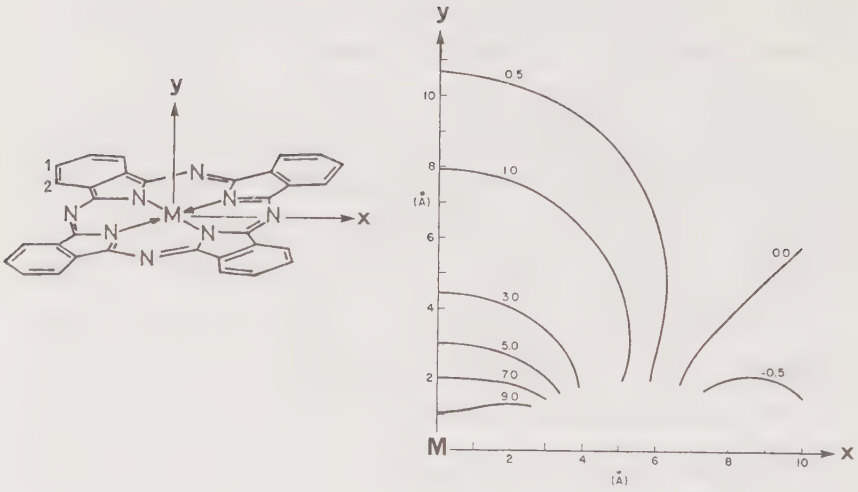


Abb. 17: Graphische Darstellung der Verschiebungsinkremente zu hohem Feld (in ppm) als Linien gleicher Abschirmung[146d].

In Verbindung mit der Analyse der Kopplungskonstanten sowie der Integration der einzelnen Signalgruppen sollte demzufolge anhand der ^{1}H-NMR-Spektren eine genaue strukturelle Beschreibung der monomeren Phthalocyaninatoruthenium(II)-Derivate 22-26 möglich sein.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden jeweils gesättigte Lösungen der Monomere in $CDCl_3$ hergestellt; überschüssiger Feststoff wurde durch Filtrieren abgetrennt. Mit Ausnahme von PcRu(t-bupyz)$_2$ (23d) ließen sich wegen der relativ geringen Konzentration der gesätttigten Lösungen (ca. 10^{-3} M)

befriedigende Spektren nur durch Akkumulation mittels FT-Geräten erhalten. Da die Monomere 22-26 im Unterschied zu den entsprechenden Eisenverbindungen auch in Lösung nicht oxidationsempfindlich sind, brauchten bei der Probenbereitung keine weiteren Vorsichtsmaßnahmen getroffen zu werden.

Die ^{1}H-NMR-Spektren von 22, 23a-e und 24 (Abb. 18-24; Tab. 1) sind dank der stark unterschiedlichen Verschiebung der Ligandensignale einfach zu interpretieren.

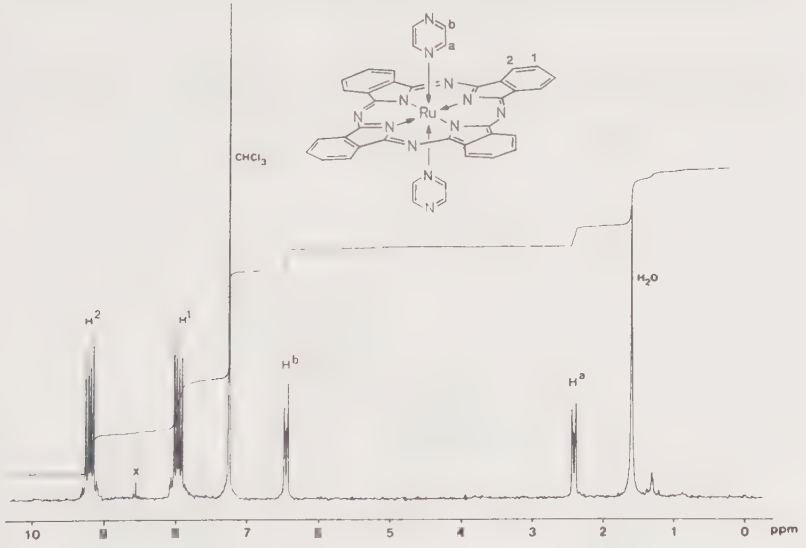


Abb. 18: ^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(pyz)_2$ (22), X = freier Ligand.

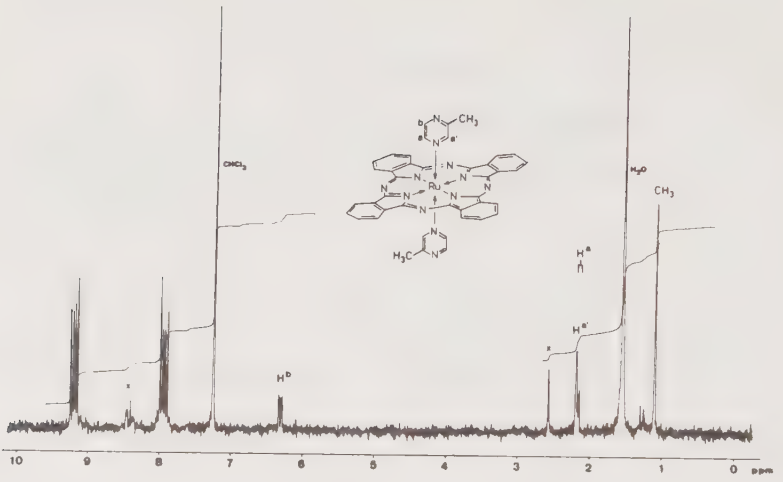


Abb. 19: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(mepyz)_2$ (23a), X = freier Ligand.

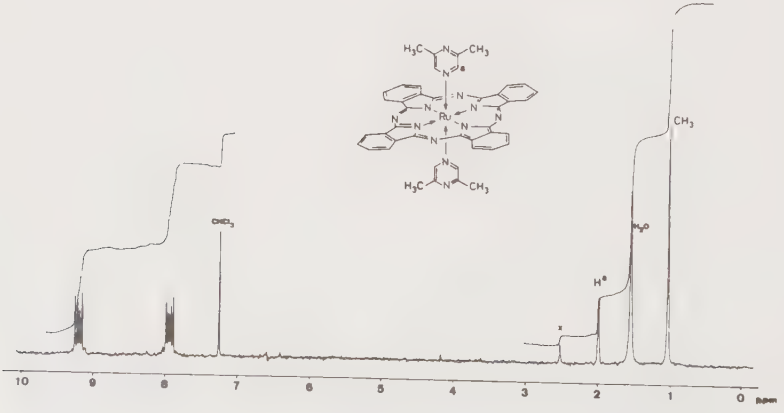


Abb. 20: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(me_2pyz)_2$ (23b), X = freier Ligand.

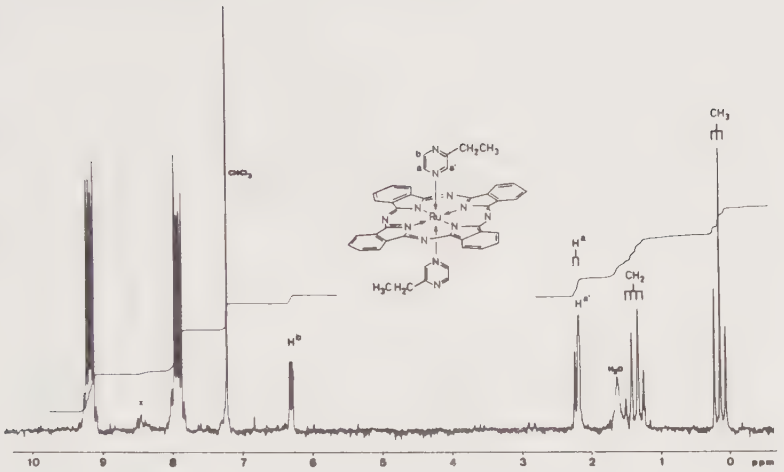


Abb. 21: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von PcRu(etpyz)$_2$ (23c), X = freier Ligand.

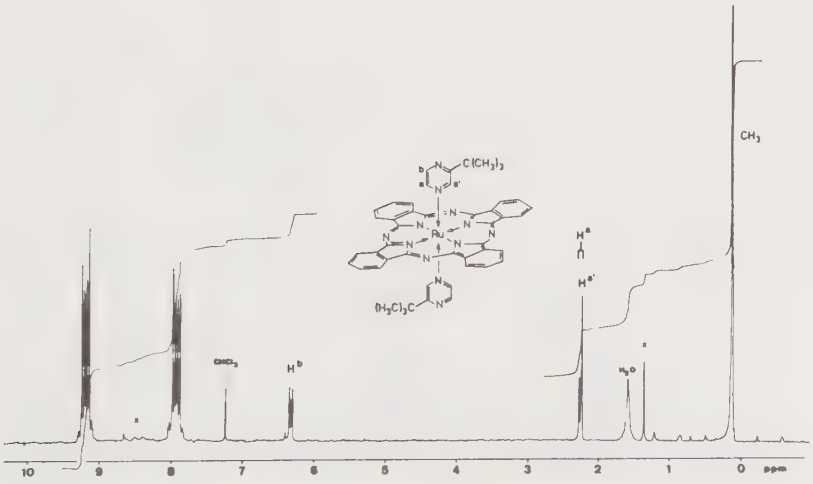


Abb. 22: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von PcRu(t-bupyz)$_2$ (23d), X = freier Ligand.

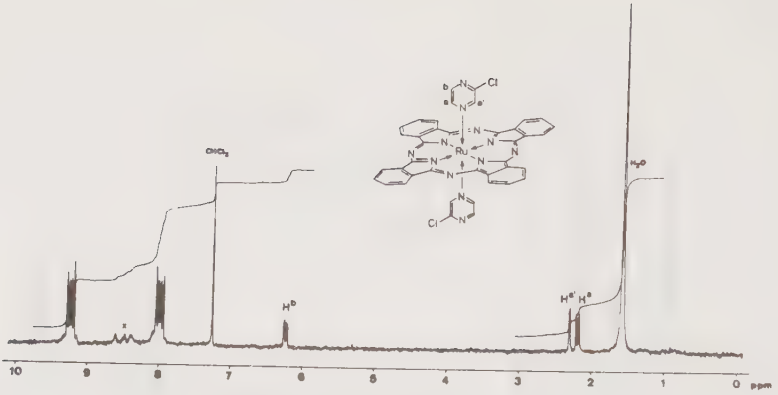


Abb. 23: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(Clpyz)_2$ (23e), X = freier Ligand.

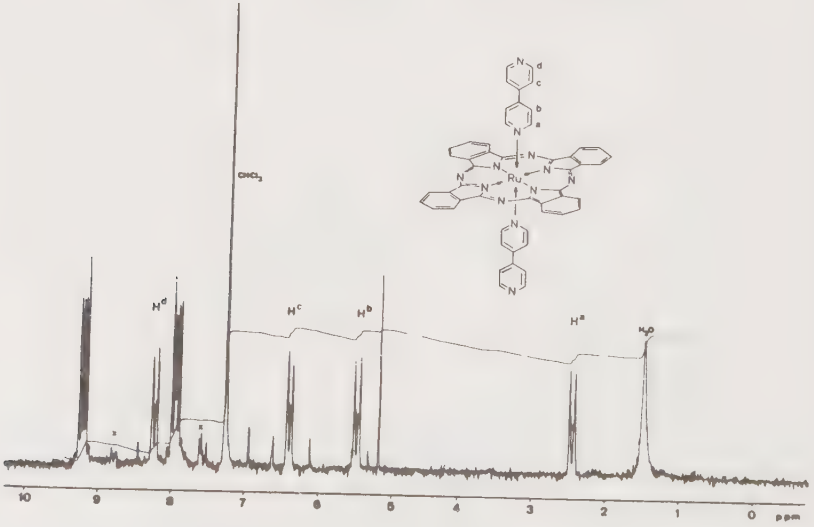


Abb. 24: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(bpy)_2$ (24), X = freier Ligand.

Tab. 1: ^{1}H-NMR-Daten von 22, 23a-e und 24[a].

	H^a	H^b	$H^{a'}$	R	Pc[b]
$PcRu(pyz)_2$	2.35	6.43			9.20; 7.90
22	4;m(4)	4;m(4)			8 ; 8
PcRu(DMSO)(pyz)	2.14	6.50			9.27; 8.00
c)	2;d(3)	2;d(3)			8 ; 8
$PcRu(mepyz)_2$	2.15	6.30	2.17	1.09	9.19; 7.93
?3a	2;d(3)	2;d(3)	2;s	6;s	8 ; 8
PcRu(CO)(mepyz)	1.85	6.50	1.89	1.08	9.38; 8.09
d)	1;d(3)	1;d(3)	1;s	3;s	8 ; 8
$PcRu(me_2pyz)_2$	1.98			1.03	9.19; 7.93
23b	4;s			12;s	8 ; 8
$PcRu(etpyz)_2$	2.20	6.29	2.17	1.35	9.20; 7.93
23c	2;d(3)	2;d(3)	2;s	4;q(7.5)	8 ; 8
				0.13	
				6;t(7.5)	
$PcRu(t\text{-}bupyz)_2$	2.27	6.32	2.25	0.16	9.18; 7.91
23d	2;d(3)	2;d(3)	2;s	18;s	8 ; 8
$PcRu(Clpyz)_2$	2.15	6.21	2.27		9.23; 7.98
23e	2;d(4)	2;d(4)	2;s		8 ; 8
			H^c	H^d	
$PcRu(bpy)_2$	2.53	5.43	6.35	8.18	9.17; 7.90
24	4;m(6)	4;m(6)	4;m(6)	4;m(6)	8 ; 8

Fortsetzung der Tabelle 1

a) aufgenommen in $CDCl_3$; δ in ppm gegen $CHCl_3$ (7.24 ppm) zur Benennung von H^a, H^b, $H^{a'}$ vgl. Abb. 18-24; 23a,b: R = CH_3; 23c: R = C_2H_5; 23d: R = $C(CH_3)_3$
zweite Zeile: Integration; Multiplizität (Kopplungskonstante in Hz)

b) AA'BB'-System. Signalgruppe um 9.2 ppm entspricht H^2, um 7.9 ppm H^1 (vgl. Abb. 18)

c) als Gemisch mit 22 isoliert; CH_3: -1.09 ppm

d) als Gemisch mit 23 isoliert.

Daten der freien Liganden:	Ar-H	R
pyz	8.63	
mepyz	8.36	2.50
me_2pyz	8.12	2.48
etpyz	8.40	2.85q; 1.32t
t-bupyz	8.50	1.40
Clpyz	8.57	
bpy	8.68($H^{a,d}$), 7.51($H^{b,c}$)	

Durch die axiale Koordination von Pyrazin an das zentrale Rutheniumatom in PcRu(pyz)$_2$ (22) wird das Singulett des freien Liganden (X) in ein AA'XX'-System aufgespalten, dessen Zweige H^a und H^b um 4.1 ppm voneinander separiert

sind* (Abb. 18). Dasselbe Aufspaltungsmuster wird auch für $PcRu(bpy)_2$ (24) beobachtet (Abb. 24). Erwartungsgemäß zerfallen die Ligandenprotonen in zwei verschiedene AA'XX'-Systeme $H^{a,b}$ bzw. $H^{c,d}$; die Zusammengehörigkeit der einzelnen Teilzweige läßt sich aus den "Dacheffekten" ermitteln. Eine Analyse der Kopplungskonstanten wurde nicht durchgeführt; die in Tab. 1 für 22 bzw. 24 angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf den Abstand der intensivsten Linien innerhalb des betreffenden Multipletts.

Anhand von Abb. 24 wird zugleich die in Abb. 17 graphisch dargestellte abstandsabhängige Hochfeldverschiebung der Resonanzen axialständiger Protonen eindrucksvoll bestätigt: mit zunehmender Entfernung vom Zentrum des Ringsystems nehmen die Verschiebungsinkremente deutlich ab (H^a: 6.2; H^b: 2.1; H^c: 1.2; H^d: 0.5 ppm).

Die Spektren der Monomere 23a-e (Abb. 19-23) sind nach erster Ordnung interpretierbar. Im Vergleich zu den entsprechenden freien Liganden (Tab. 1) erscheinen die Signale von H^a bzw. $H^{a'}$ jeweils um 2.1-2.3 ppm hochfeldverschoben; die Verschiebungsinkremente für die Alkylprotonen (R) lie-

---

* Der Aufspaltung durch die abstandsabhängigen Verschiebungsinkremente des Pc-Rings ist zusätzlich eine (geringere) Verschiebung der Signale überlagert, die auf das σ-Donor/π-Akzeptorverhalten des Liganden zurückzuführen ist[150].

gen zwischen 1.2 und 1.5 ppm. Im Unterschied zur ortho-Kopplung J_{ab} (Tab. 1) werden die weiterreichenden Kopplungen $J_{aa'}$ bzw. $J_{a'b}$ nur teilweise aufgelöst (ca. 1 Hz). Bei den alkylsubstituierten Monomeren 23a,c,d fällt das Singulett von $H^{a'}$ mit einem Zweig des Dubletts von H^{a} zusammen; durch den induktiven Effekt des o-ständigen Cl-Substituenten in 23e werden die Signale von H^{a} und $H^{a'}$ dagegen deutlich separiert (Abb. 23).

Im Vergleich zu den 23a,b,c,e analogen Eisenverbindungen[104] wird für die Ligandenresonanzen der Rutheniumkomplexe eine um durchschnittlich 0.25 ppm geringere Hochfeldverschiebung beobachtet, die zum einen auf den größeren Ru-N_{pyz}-Abstand zurückzuführen sein könnte. Zum andern deuten die Lage und Separation der Pc-Multipletts (Fe: 9.35/8.00 ppm; Ru: 9.20/7.95 ppm) auf unterschiedlich starke Ringströme im makrozyklischen System hin[146d].

In den gemischt substituierten Komplexen PcRu(DMSO)(pyz) und PcRu(CO)(mepyz) bewirkt der axiale Ligand DMSO bzw. CO (L^1) sowohl eine Verschiebung der Lage der Pc-Multipletts als auch der Signale von pyz bzw. mepyz (L^2) (vgl. Tab. 1). Dieser Effekt ist weniger als Folge eines geänderten Abstands des Pyrazinliganden zur Ringebene, sondern vielmehr im Sinn einer elektronischen Wechselwirkung $L^1 \rightarrow M \rightarrow L^2$ oder $L^1 \rightarrow M \rightarrow Pc \rightarrow L^2$ zu verstehen.

Aufgrund der Überlappung der Signalgruppen zweier Protonen ist das 90 MHz-Spektrum von $PcRu(pdz)_2$ (25) nicht vollständig interpretierbar. Dagegen gestattet die größere Dispersion der chemischen Verschiebung im 400 MHz-Spektrum in Verbindung mit der Analyse der Kopplungskonstanten innerhalb der einzelnen Signalgruppen die sichere Zuordnung sämtlicher Ligandprotonen H^a-H^d (Abb. 25; Tab. 2). Nach demselben Verfahren gelingt auch die vollständige Interpretation des Spektrums von $PcRu(pym)_2$ (26) (Abb. 26; Tab. 2). Die abstandsabhängigen Verschiebungsinkremente Δ der 1,2- bzw. 1,3-isomeren Diazin-Addukte 25 bzw. 26 liegen in derselben Größenordnung wie die der Monomere 22-24. Im Vergleich zu den freien Liganden pdz bzw. pym bewirkt die axiale Koordination an das zentrale Metallatom eine z.T. signifikante Änderung der Kopplungskonstanten (Tab. 2). Innerhalb der Meßgenauigkeit vergrößert sich die ortho-Kopplung J_{ab} um jeweils ca. 1 Hz, während sich die para-Kopplung J_{ad} in 25 um über 2 Hz verringert. Die im freien Liganden pym nicht aufgelöste meta-Kopplung J_{ad} wird in 26 auf 1 Hz erhöht, dagegen bleibt J_{cd} ebenfalls unaufgelöst.

Aus der abschließenden Zusammenfassung der aus den ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen 22-26 abgeleiteten Informationen ist die überragende Bedeutung dieser spektroskopischen Untersuchungsmethode zur Charakterisierung löslicher, axial substituierter Phthalocyaninatoruthenium(II)-Derivate ersichtlich:

Abb. 25: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(pdz)_2$ (25), X = freier Ligand.

Tab. 2: ^{1}H-NMR-Daten von $PcRu(pdz)_2$ (25) und $PcRu(pym)_2$ (26)[a].

	H^a	H^b	H^c	H^d	Pc	J_{ab}	J_{bc}	J_{cd}	J_{ac}	J_{ad}	J_{bd}
$PcRu(pdz)_2$	2.89	5.31	5.70	6.82	9.16;7.87	6	8	5	1.5	1.2	2
25	2	2	2	2	8 ; 8						
pdz[b]	9.24	7.55	7.55	9.24		4.9	8.4	4.9	2.0	3.5	2.0
Δ[c]	6.35	2.24	1.85	2.42							
$PcRu(pym)_2$	2.56	5.27	7.00	3.04	9.16;7.91	6.0	4.8	0	2.1	1.0	1.2
26	2	2	2	2	8 ; 8						
pym[b]	8.78	7.36	8.78	9.26		5.0	5.0	0	2.5	0	1.5
Δ[c]	6.22	2.09	1.78	6.22							

a) in $CDCl_3$; δ in ppm; Kopplungskonstanten in Hz
zur Benennung von H^a-H^d vgl. Abb. 25, 26
zweite Zeile: Integration

b) Daten der freien Liganden: loc. cit. 151)

c) Δ : Hochfeldverschiebung in ppm.

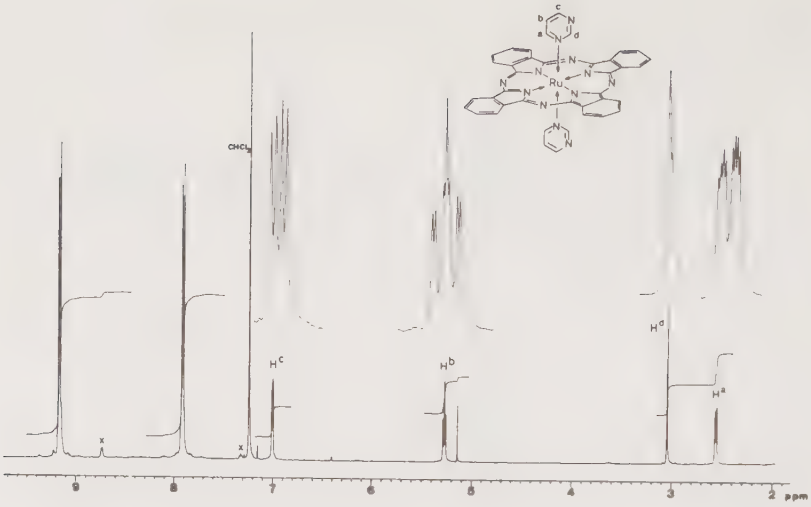


Abb. 26: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(pym)_2$ (26), X = freier Ligand.

Die Verbindungen 22-26

- enthalten keine nennenswerten Verunreinigungen (die Signale des freien Liganden sind auf eine teilweise Dissoziation $PcRuL_2 \rightleftharpoons PcRu + 2L$ in Lösung zurückzuführen),
- sind diamagnetisch (in keinem Fall werden paramagnetische Linienverschiebungen[152] beobachtet),
- besitzen die Stöchiometrie $PcRuL_2$ (das aus der Integration abgeleitete Verhältnis Pc:L beträgt stets 1:2).

- In den Monomeren 23a-e erfolgt die axiale Koordination der in 2- bzw. 2,6-Stellung substituierten Pyrazinliganden ausschließlich über das sterisch nicht gehinderte Stickstoffatom N^4. Substituierte Pyrazinderivate sind daher zum Aufbau von Koordinationspolymeren der Struktur 14 nicht geeignet.

4.3.2.2. (F)IR-Spektroskopie

IR-Daten von $PcRuL_2$-Verbindungen wurden bislang nur vereinzelt beschrieben[137-139], ohne daß eine Interpretation der Banden vorgenommen wurde. Wegen der Komplexität des makrozyklischen Systems sind Bandenzuordnungen auch bei anderen Phthalocyaninatometallderivaten nur ansatzweise gelungen[153].

Aus dem Vergleich der IR-Spektren der Monomere 22-26 (Abb. 27-35) mit dem der Ausgangsverbindung PcRu (16) (Abb. 16) lassen sich die Absorptionen um 730, 755, 775, 910, 1070, 1120, 1170, 1290, 1330, 1420, 1490 und 1610 cm^{-1}, deren Lage sich durch die bisaxiale Substitution um maximal 10 cm^{-1} verschiebt, dem Metallmakrozyklus zuordnen.

In Analogie zu den entsprechenden Phthalocyaninatoeisen- und -cobaltderivaten[154] lassen sich die zusätzlichen Banden um 1581, 1227, 809 und 698 cm^{-1} im IR-Spektrum von $PcRu(pyz)_2$ (22) (Abb. 27) dem terminalen Pyrazinliganden zuordnen. Entsprechend können auch die Absorptionen um

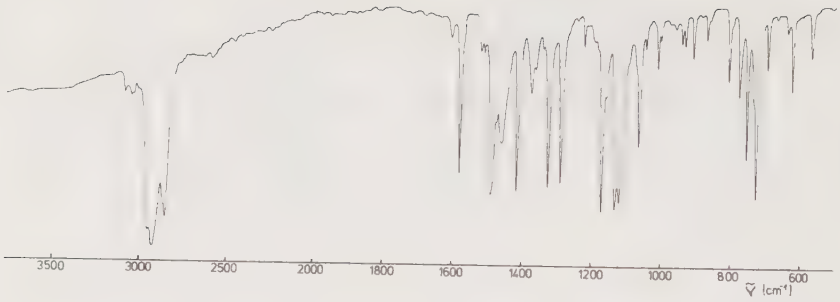


Abb. 27: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(pyz)_2$ (22).

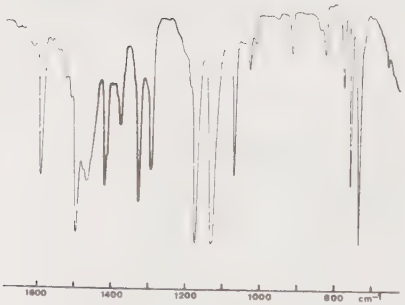


Abb. 28: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(mepyz)_2$ (23a).

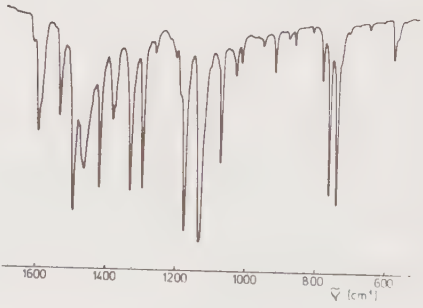


Abb. 29: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(me_2pyz)_2$ (23b).

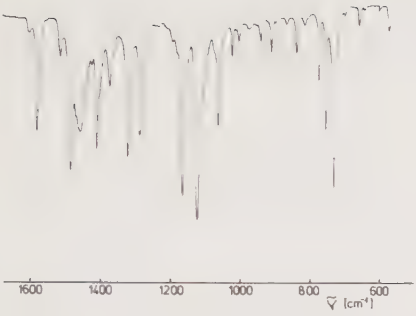


Abb. 30: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(etpyz)_2$ (23c).

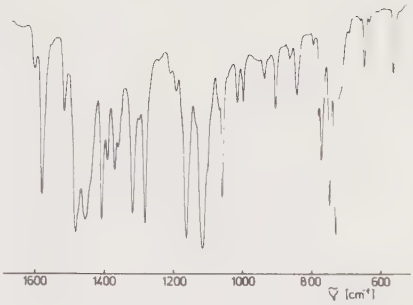


Abb. 31: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(t\text{-}bupyz)_2$ (23d).

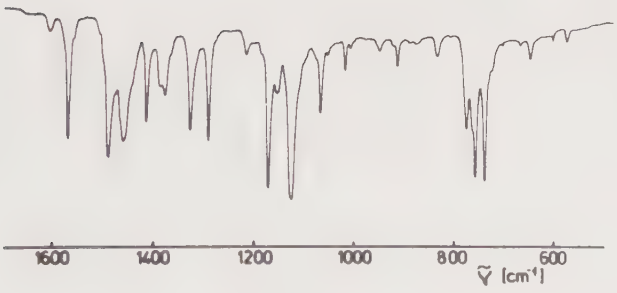


Abb. 32: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(Clpyz)_2$ (23e).

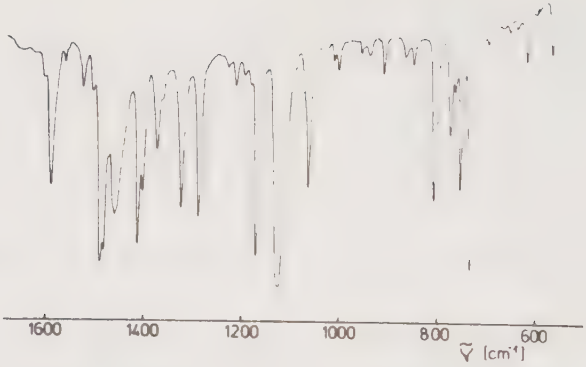


Abb. 33: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(bpy)_2$ (24).

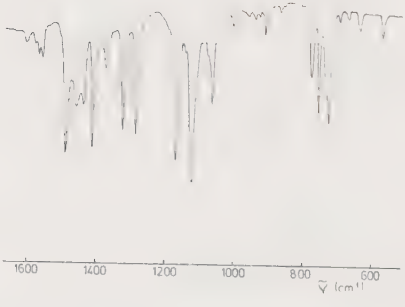


Abb. 34: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(pdz)_2$ (25).

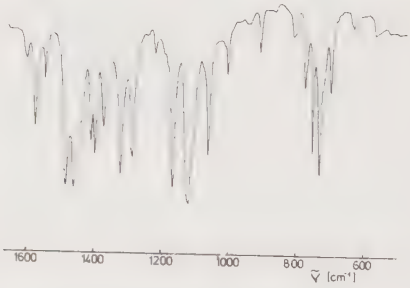


Abb. 35: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(pym)_2$ (26).

1589, 1481, 1402, 1214 und 807 cm^{-1} im Spektrum von $PcRu(bpy)_2$ (24) (Abb. 33) interpretiert werden (vgl. Kap. 4.3.4.).

Auch für die Monomere 23, 25 und 26 ist zumindest eine phänomenologische Zuordnung von Absorptionen, die auch im jeweiligen freien Liganden auftreten, möglich; jedoch lassen sich keine zusätzlichen strukturellen Informationen aus den IR-Spektren ableiten, die über die aus der Interpretation der NMR-Spektren gewonnenen Erkenntnisse hinausreichen.

4.3.2.3. UV/VIS-Spektroskopie

Die Gestalt der UV/VIS-Spektren von Phthalocyaninderivaten wird im wesentlichen von π-π^*-Übergängen innerhalb des heteroaromatischen 18π-Elektronensystems des Phthalocyaninrings bestimmt[155]. Als charakteristische elektronische Absorptionen mit Extinktionskoeffizienten um 10^5 $Mol^{-1}cm^{-1}$ erscheinen die von intensitätsschwächeren Schwingungssatelliten begleitete Q-Bande zwischen 600 und 700 nm und die Soret-Bande (B) zwischen 300 und 350 nm.

Neben der Q- und der B-Bande treten in den gut aufgelösten UV/VIS-Spektren der löslichen $PcRuL_2$-Monomere 22-26 zusätzliche Absorptionen um 450 nm auf (Abb. 36; Tab. 3), deren Zuordnung zu Metall-Ligand-CT-Übergängen[156] jedoch

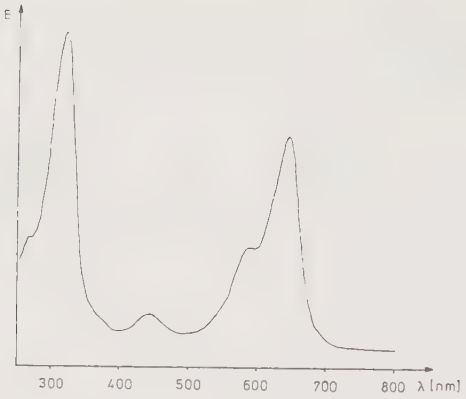


Abb. 36: UV/VIS-Spektrum von $PcRu(pyz)_2$ (22), aufgenommen in $CHCl_3$.

Tab. 3: UV/VIS-Daten von 22-26, aufgenommen in $CHCl_3$ [a].

$PcRu(pyz)_2$ (22) [b]	641	587	442	376sh	314	268
$PcRu(mepyz)_2$ (23a)	639	587	436	375sh	313	273
$PcRu(me_2pyz)_2$ (23b)	636	587sh	431		313	273
$PcRu(etpyz)_2$ (23c)	638	587	435		314	271
$PcRu(t\text{-}bupyz)_2$ (23d)	637	588sh	434		315	271
$PcRu(Clpyz)_2$ (23e)	641	585	462		315	
$PcRu(bpy)_2$ (24) [b]	626	575sh	446	370	314	272
$PcRu(pdz)_2$ (25)	634	585sh	453	375sh	317	
$PcRu(pym)_2$ (26)	632	586sh	425	377sh	313	

a) λ_{max} [nm]

b) in C_6H_5Cl: 22: 638, 584, 439, 316

24: 627, 575sh, 450, 375, 368, 318.

bei vergleichbaren $PcFeL_2$-Komplexen mit N-Donorliganden äußerst kontrovers diskutiert wird[157].

Im Vergleich zu $PcRu(pyz)_2$ (22) erscheint die Q-Bande in den Spektren der alkylsubstituierten Pyrazin-Monomere 23a-d geringfügig hypsochrom verschoben, während die Soret-Bande, die in allen PcRu-Bisaddukten mit Stickstoffbasen als intensivste Absorption detektiert wird, im Rahmen der Ablesegenauigkeit unverändert bleibt. Der Vergleich mit den Daten von 24-26 sowie von $PcRu(py)_2$ (20) ($\lambda_{max}(CH_2Cl_2)$ = 622 nm)[142] zeigt, daß die Lage der Q-Bande in $PcRuL_2$-Komplexen zwar prinzipiell vom Typ des jeweiligen axialen Liganden beeinflußt wird; da andererseits jedoch keine weiteren signifikanten, dem axialen Liganden zuzuschreibenden Veränderungen in den UV/VIS-Spektren zu beobachten sind, eignet sich diese spektroskopische Methode allenfalls zu vergleichenden Betrachtungen innerhalb einer Klasse isotyper Liganden, liefert insgesamt jedoch keine zusätzlichen Informationen zur strukturellen Charakterisierung von $PcRuL_2$-Komplexen.

4.3.2.4. Massenspektroskopie

Aufgrund der geringen Flüchtigkeit von Phthalocyaninen sind zur Erzeugung des für die Aufnahme eines Massenspektrums erforderlichen Substanz-Dampfdrucks bei direktem Probeneinlaß Temperaturen um 350°C erforderlich. Der

massenspektroskopische Nachweis hexakoordinierter $PcML_2$-Derivate wird dadurch erschwert, daß beim Aufheizen der Schubstange die koordinative M-L-Bindung gespalten wird, bevor der Komplex verdampft. Bei weiterer Temperatursteigerung wird als Peak höchster Masse stets der Molekülionenpeak $(PcRu)^+$ (m/e = 614) des Rumpfphthalocyanins detektiert, dessen Zuordnung durch das charakteristische Isotopenmuster des zentralen Metallatoms erleichtert wird.

Auch mit der schonenden Felddesorptionsmethode, deren Anwendbarkeit auf lösliche Systeme beschränkt ist, gelang weder bei den Monomer-Komplexen 22-26 mit N-Donorliganden noch bei $PcRu(DMSO)_2 \cdot 2$ DMSO (21a) oder den in Kap. 4.5. beschriebenen Monomeren mit S-Donorliganden die Detektion eines $(PcRuL_2)^+$-Peaks. Stattdessen erscheint in den FD-Spektren eine Signalgruppe um m/e = 1228, die offensichtlich einem im Spektrometer gebildeten Dimer $(PcRu)_2$ zuzuschreiben ist[158]. Eine Erklärung für dieses Phänomen, das inzwischen auch bei FD-MS-Untersuchungen an $PcFeL_2$-Derivaten beobachtet wurde[159], steht noch aus.

4.3.3. Thermische Analyse

Die Monomere mit potentiell zweizähnigen axialen Liganden $PcRu(pyz)_2$ (22), $PcRu(bpy)_2$ (24) und $PcRu(pym)_2$ (26), die als mögliche Vorstufen für die Synthese verbrückter Polymere der Struktur 14 in Betracht kommen, wurden wie auf

S. 56 beschrieben hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität untersucht.

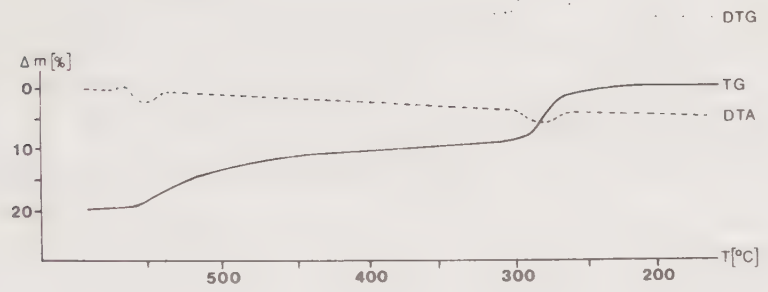


Abb. 37: Simultane TG/DTG/DTA von $PcRu(pyz)_2$ (22).

Im Unterschied zu $PcRu(DMSO)_2$ (21) und auch zu $PcFe(pyz)_2$ (1) (Abspaltungsintervall: 160-240°C; T_{max} = 240°C, endotherm)[106] erfolgt die Abspaltung des axial koordinierten Liganden pyz bei $PcRu(pyz)_2$ (22) nicht in einer Stufe (Abb. 37), vielmehr zeigen sowohl die DTG- als auch die DTA-Kurve neben dem ersten Maximum bei 285°C ein zweites, deutlich ausgeprägtes Maximum um 560°C. Die zweite Stufe der TG-Kurve erstreckt sich über ein großes Temperaturintervall, jedoch ist das Ende der Abspaltung um 560°C

deutlich zu erkennen*. Der gesamte Masseverlust bis 560°C (20.0 %), der sich in erster Näherung gleichmäßig auf die beiden Stufen verteilt, stimmt gut mit dem für die Zersetzung $PcRu(pyz)_2 \longrightarrow PcRu$ berechneten Wert (20.7 %) überein.

Eine analoge thermische Zersetzung wird auch für $PcRu(bpy)_2$ (24) beobachtet. Wiederum wird zunächst ein Molekül bpy abgespalten (225-400°C; T_{max} = 350°C, endotherm; gef.: Δ m = 16.6 %; ber.: 16.9 %); nach Beendigung dieser Stufe tritt jedoch beim weiteren Aufheizen ein kontinuierlicher Masseverlust auf.

Bei $PcRu(pym)_2$ (26) erfolgt dagegen der gesamte Masseverlust (ber. für $PcRu(pym)_2 \longrightarrow PcRu$: 20.7 %; gef.: 20.3 %) in einer Stufe zwischen 270 und 400°C mit einem endothermen DTA-Maximum bei 360°C.

4.3.4. Polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Pyrazin und 4,4'-Bipyridin

Basierend auf den nunmehr klassischen Arbeiten von TAUBE[160] ist die Untersuchung der Elektronentransfereigenschaften

---

* Eine IR-spektroskopische Untersuchung des TG-Rückstands war nicht mehr möglich, da der Aufheizvorgang erst bei ca. 700°C beendet wurde (hierzu vgl. die Fußnote auf S. 58).

von Pyrazin und 4,4'-Bipyridin als Brückenligand in gemischtwertigen, zweikernigen Komplexen X_5Ru^{II}-L-$Ru^{III}X_5$ Gegenstand zahlreicher Publikationen[161)]. Die für low-spin-d^6-Spezies des zweiwertigen Rutheniums, z.B. $[(NH_3)_5Ru^{II} \longleftarrow N \; N]$[156)], beobachtete drastische Erhöhung der Basizität des zweiten, nicht koordinierten Stickstoffatoms ermöglicht die Bildung zweikerniger Komplexe mit Pyrazin als bidentalem Brückenligand; entsprechend sollten mit polyfunktionellen Metall-Koordinationspartnern pyrazinverbrückte Koordinationspolymere darstellbar sein[161e)].

In Anlehnung an die Synthesevorschriften für die analogen Eisenpolymere[102,106)] wurde die Darstellungsmöglichkeit von $[PcRu(pyz)]_n$ (27) bzw. $[PcRu(bpy)]_n$ (28) sowohl ausgehend von PcRu (16) als auch von $PcRu(pyz)_2$ (22) bzw. $PcRu(bpy)_2$ (24) untersucht.

Zur Erzielung einer quantitativen Umsetzung PcRu (16) $\longrightarrow$ $[PcRu(pyz)]_n$ (27) wurde 16 zunächst mit einem geringen Überschuß an Pyrazin (PcRu:pyz = 1:1.1) 8 d in Chlorbenzol unter Rückfluß erhitzt und der Reaktionsrückstand zur Entfernung des Lösungsmittels sowie des evtl. vorhandenen überschüssigen Pyrazins gründlich mit Ethanol ausgewaschen. Dem IR-Spektrum zufolge enthält das isolierte Produkt größere Mengen $PcRu(pyz)_2$ (22) (Bande um 1580 cm^{-1}, s.u.); unter Berücksichtigung der für den Ansatz gewählten Stöchiometrie kann das gewünschte $[PcRu(pyz)]_n$ (27) allenfalls in geringer Ausbeute entstanden sein, zudem kann die Anwesen-

heit von unumgesetztem 16 im Reaktionsrückstand nicht ausgeschlossen werden. Nach diesem Ergebnis besteht in Verbindung mit den bei der Synthese von $PcRu(pyz)_2$ (22) gemachten Erfahrungen auch mit geänderten Pyrazin-Konzentrationen keine Aussicht auf eine quantitative Darstellung von 27 in Lösung. Mit geringeren Pyrazinmengen würde bestenfalls ein Gemisch aus 27 und 16 entstehen, das aufgrund der Schwerlöslichkeit der beiden Komponenten nicht mehr getrennt werden könnte; höhere Pyrazin-Konzentrationen würden dagegen die Bildung des Monomers 22 noch mehr begünstigen.

In einer anderen Versuchsreihe wurde die Umsetzung von $PcRu(pyz)_2$ (22) in siedendem Chlorbenzol zum Polymer 27 in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer IR-spektroskopisch verfolgt. Nach 24stündigem Erhitzen unter Rückfluß besteht der wie oben beschrieben aufgearbeitete Reaktionsrückstand noch größtenteils aus 22. Nach vier Tagen nimmt zwar die Menge an 22 zugunsten von 27 deutlich ab, jedoch wird selbst nach zehntägiger Reaktionsdauer keine quantitative Umsetzung beobachtet. Das Produktgemisch enthält der Elementaranalyse zufolge außerdem pro PcRu-Einheit noch ca. 0.7 Moleküle Chlorbenzol, das weder durch Auswaschen noch durch Trocknen bei 100°C im Wasserstrahlvakuum vollständig entfernt werden kann.

Während beim Phthalocyaninatoeisen(II)-System die Bildung des polymeren $[PcFe(pyz)]_n$ (2) gegenüber dem monomeren

$PcFe(pyz)_2$ (1) eindeutig begünstigt ist (PcFe kann selbst mit einem 50fachen Pyrazin-Überschuß in Chlorbenzol zu 2 umgesetzt werden)[105], besitzt $PcRu(pyz)_2$ (22) eine deutlich höhere Bildungstendenz als 1, die sich auch in der thermischen Stabilität (Kap. 4.3.3.) sowie der Beständigkeit in Lösung (Kap. 4.3.1.) äußert.

Analoge Ergebnisse wurden auch bei den Versuchen zur Darstellung von $[PcRu(bpy)]_n$ (28) erzielt. PcRu (16) läßt sich mit einem 1.1fachen Überschuß an 4,4'-Bipyridin in siedendem Chlorbenzol ebenfalls nicht quantitativ zum Polymer $[PcRu(bpy)]_n$ (28) umsetzen. Nach 48stündigem Erhitzen unter Rückfluß wird lt. IR-Spektrum ein Gemisch aus $PcRu(bpy)_2$ (24) und 28 sowie evtl. unumgesetztem 16 isoliert. Auch nach Soxhlet-Extraktion des Reaktionsrückstands mit Chloroform wird keine Intensitätsabnahme der "Monomer"-Banden (s.u.) beobachtet.

Mit Pyrimidin als Brückenligand, das aus sterischen Gründen nur unter erschwerten Bedingungen zu einem Dimer $[X_4ClRu\text{-}pym\text{-}RuClX_4]^{n+}$ umgesetzt werden kann[162], ist den oben geschilderten Ergebnissen zufolge kein Polymer $[PcRu(pym)]_n$ darstellbar.

Nachdem sich die Vorschriften für die Synthese des pyrazin- bzw. 4,4'-bipyridinverbrückten Phthalocyaninatoeisen(II)-Polymers in Lösung nicht auf das Rutheniumsystem übertragen ließen, wurde das Ergebnis der thermischen Ana-

lyse der Monomere 22 bzw. 24 (Kap. 4.3.3.) zur Darstellung der Polymere 27 bzw. 28 herangezogen. Sowohl für $PcRu(pyz)_2$ (22) als auch für $PcRu(bpy)_2$ (24) entspricht der in der ersten Stufe beobachtete Masseverlust der Abspaltung eines Moleküls des axialen Liganden L aus $PcRuL_2$, folglich müßte nach Beendigung dieser Stufe ein Produkt der Stöchiometrie PcRu:L = 1:1 vorliegen, das entweder als pentakoordiniertes Monoaddukt PcRuL mit terminalem L oder aber als L-überbrücktes Polymer PcRu-L-PcRu-L-... mit hexakoordiniertem Zentralmetall zu formulieren ist.

Zur Isolierung der 1:1-Addukte wurden die TG-Experimente mit 22 bzw. 24 wiederholt, wobei der Aufheizvorgang jeweils nach Beendigung der ersten Abspaltungsstufe abgebrochen wurde (300 bzw. 400°C). Die so gewonnenen, weder in Chloroform noch in anderen organischen Lösungsmitteln merklich löslichen, tiefblauen bzw. blauvioletten Substanzen lassen sich in Analogie zu den entsprechenden PcFe- und PcCo-Derivaten[154] IR-spektroskopisch eindeutig als Polymere $[PcRu(pyz)]_n$ (27) bzw. $[PcRu(bpy)]_n$ (28) identifizieren (s.u.).

Die thermische Zersetzung der Monomere 22 bzw. 24 ist demnach eine prinzipiell anwendbare Methode zur Darstellung von 27 bzw. 28. Da jedoch sowohl bei 22 als auch bei 24 die Massekurve nach Beendigung der ersten Abspaltungsstufe weiter abfällt (≙ Zersetzung in PcRu und L), empfiehlt es sich, die Abspaltung unter definierten Bedingungen (Tempera-

turprogramm 2K/min; exaktes Einhalten der Endtemperatur) — am besten in der TG-Apparatur unter gleichzeitiger Aufzeichnung der Massekurve — vorzunehmen. Anders als PcRu (16) aus $PcRu(DMSO)_2$ (21) konnten die Polymere 27 und 28 deshalb nur in geringen Mengen (jeweils ca. 300 mg) hergestellt werden. Wie den Darstellungsbedingungen zu entnehmen ist, besitzen die Polymere 27 und 28 eine höhere thermische Stabilität als die entsprechenden $[PcFeL]_n$-Komplexe, deren Brückenliganden bereits zwischen 240 und 310°C (L = pyz) bzw. 220-310°C (L = bpy) quantitativ abgespalten werden[106].

Die im IR-Spektrum von $PcRu(pyz)_2$ (22) beobachtete intensive Bande bei 1581 cm^{-1} (Abb. 27) tritt im Spektrum von $[PcRu(pyz)]_n$ (27) (Abb. 38) nicht mehr auf*.

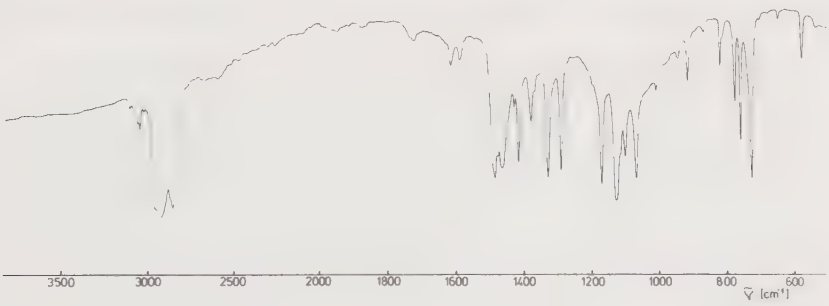


Abb. 38: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcRu(pyz)]_n$ (27).

---

* Die intensitätsschwache Absorption um 1580 cm^{-1} wird auch beim PcRu-Muttermolekül beobachtet (vgl. Abb. 16).

Diese Absorption wird der zentrosymmetrischen Ringschwingung des axialen Liganden zugeordnet (ν_{8a})[163]; sie ist IR- und RA-erlaubt in Komplexen mit terminalem Pyrazin, während sie in Komplexen mit Pyrazin als zweizähnigem Liganden ebenso wie im freien Pyrazin aufgrund der höheren lokalen Symmetrie ($C_{2v} \longrightarrow D_{2h}$) IR-inaktiv ist[164]. Aus Symmetriegründen verschwinden beim Übergang vom monomeren $PcRu(pyz)_2$ (22) zum polymeren $[PcRu(pyz)]_n$ (27) auch die Banden bei 1227 cm^{-1} (in plane bending C-H, ν_{9a}) und 698 cm^{-1} (Ringdeformation, ν_{6b})[162d]. Dagegen ist die out of plane C-H-Schwingung um 800 cm^{-1} (ν_{11}) sowohl für C_{2v}- als auch für D_{2h}-Symmetrie IR-erlaubt. Diese Bande, deren Lage mit der Stärke der Metall-Pyrazin-Bindung variiert[165], verschiebt sich von 807 cm^{-1} im Monomer 22 nach 815 cm^{-1} im Polymer 27 (zum Vergleich: $PcFe(pyz)_2$: 803 cm^{-1}; $[PcFe(pyz)]_n$: 806 cm^{-1})[154].

Ähnliche Symmetriebetrachtungen lassen sich auch zur vergleichenden Interpretation der IR-Spektren von $PcRu(bpy)_2$ (24) (Abb. 33) und $[PcRu(bpy)]_n$ (28) (Abb. 39) heranziehen. Sind die beiden Pyridyleinheiten koplanar angeordnet, wie kürzlich durch Röntgenstrukturanalyse an einem strukturell verwandten 4,4'-bpy-verbrückten Koordinationspolymer gezeigt werden konnte[166], so ist die Polymerisation 24 $\longrightarrow$ 28 ebenfalls mit einer Erhöhung der lokalen Symmetrie verbunden, die sich auf die IR-Aktivität der in plane-Schwingungen (ν_{9a}, $\nu_{8a,b}$) auswirkt[154]. In Analogie zu den entsprechenden PcCo- und PcFe-Komplexen mit terminalem bzw. zweizähnig gebundenem bpy-Liganden werden die im Monomer

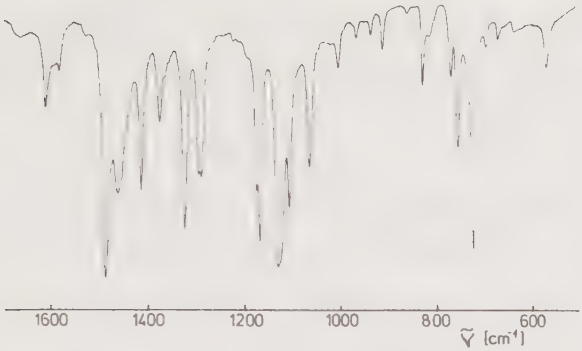


Abb. 39: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcRu(bpy)]_n$ (28).

24 bei 1589 und 1214 cm^{-1} auftretenden Absorptionen im Polymer 28 nicht mehr beobachtet. Ebenso wird die out of plane C-H-Schwingung (≃800 cm^{-1}, ν_{11})[167] beim Übergang Monomer ⟶ Polymer zu höherer Energie verschoben (24: 807 cm^{-1}; 28: 830 cm^{-1}).

Auch die Verschiebung der out of plane-C-H-Schwingung des äquatorialen Phthalocyaninatoliganden (≃730 cm^{-1})[117] in den Spektren von 27 bzw. 28 zu niedrigerer Energie (22: 729 cm^{-1} ⟶ 27: 720 cm^{-1}; 24: 732 cm^{-1} ⟶ 28: 722 cm^{-1}), die schon beim Übergang von monomeren zu polymeren PcFe-Komplexen beobachtet wurde[105,154], stützt die Formulierung einer Polymerstruktur für 27 und 28.

Da pentakoordinierte Phthalocyaninatorutheniumderivate PcRuL kinetischen Untersuchungen zufolge instabil und

äußerst reaktiv sind[168], kann angenommen werden, daß die Polymere 27 bzw. 28 an den Kettenenden einzähnig gebundene axiale Liganden als "Endgruppen" tragen und demnach genauer als L-(PcRu-L-)$_{n-1}$PcRu-L zu formulieren sind. Die endständigen Liganden sollten aufgrund der niedrigeren lokalen Symmetrie die Monomerbande um 1580 cm^{-1} zeigen, deren Intensität im IR-Spektrum des Polymers zur Bestimmung des Polymerisationsgrades herangezogen werden kann[105,154]. Nach diesem Verfahren läßt sich für [PcRu(pyz)]$_n$ (27) ein Polymerisationsgrad ermitteln, der in derselben Größenordnung liegt wie der für [PcFe(pyz)]$_n$ (2) bestimmte Wert ($n \geq 20$).

Ebenso wie die IR-Spektren sind auch die FIR-Spektren der Polymere 27 und 28 bandenärmer als die der entsprechenden Monomere 22 bzw. 24. Da in der Literatur keine FIR-Daten von Phthalocyaninatorutheniumkomplexen beschrieben sind, lassen sich FIR-Spektren lediglich zur qualitativen Unterscheidung der [PcRuL]$_n$-Derivate von den entsprechenden Monomeren PcRuL$_2$ bzw. der axial nicht koordinierten Ausgangsverbindung PcRu (16) heranziehen (Abb. 40).

Die intensive Bande um 377 cm^{-1} im FIR-Spektrum der Ausgangsverbindung PcRu wird weder für PcRu(pyz)$_2$ (22) noch für [PcRu(pyz)]$_n$ (27) beobachtet. Beide Pyrazin-Addukte zeigen neue Absorptionen um 325 und 405 cm^{-1}; im Spektrum des Monomers 22 treten zusätzliche Banden bei 199, 228 und 490 cm^{-1} auf.

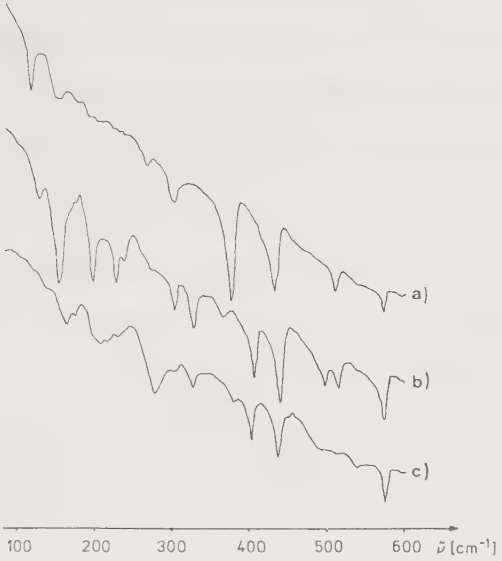


Abb. 40: FIR-Spektren von a) PcRu (16), b) $PcRu(pyz)_2$ (22), c) $[PcRu(pyz)]_n$ (27); aufgenommen als Polyethylenpreßlinge.

Die Löslichkeit der Polymere 27 und 28 ist auch in halogenierten aromatischen Lösungsmitteln wie Chlorbenzol zu gering, um definierte UV/VIS-Spektren aufnehmen zu können. Stattdessen zeigen die Lösungsspektren im wesentlichen die Banden der entsprechenden Monomere 22 bzw. 24, die offensichtlich in geringen Mengen als Verunreinigungen in 27 bzw. 28 enthalten sind. Im Spektrum von $[PcRu(pyz)]_n$ (27) treten zusätzliche intensive Banden um 620 bzw. 795 nm auf; die letztgenannte langwellige Absorption wird auch

bei $[PcFe(pyz)]_n$ (2)[102] beobachtet*. Versuche, von den intensiv gefärbten Verbindungen Festkörperreflexionsspektren an mit Weißstandard verdünnten Proben aufzunehmen (1 %ige Verreibung in $BaSO_4$ gegen $BaSO_4$), waren in keinem Fall erfolgreich; die so erhaltenen Spektren sind ebenso wie die der entsprechenden Monomere zu schlecht strukturiert, um eine hinreichend genaue Bestimmung von Absorptionsmaxima zu erlauben.

4.4. Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Isocyaniden als axialen Liganden

Das Koordinationsverhalten von Isocyaniden RNC als Liganden mit ausgeprägten σ-Donor/π-Akzeptoreigenschaften wurde bereits an einer Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen[170], darunter auch Phthalocyaninatoeisenderivaten[132,171], untersucht; entsprechende Phthalocyaninatorutheniumkomplexe waren jedoch noch nicht beschrieben**.

---

* Eine Absorption um 800 nm im Elektronenspektrum eines pyrazinverbrückten Häm-Dimers wird einem Elektronentransfer zwischen den beiden Metallmakrozyklen vermittels des Brückenliganden zugeschrieben[169].

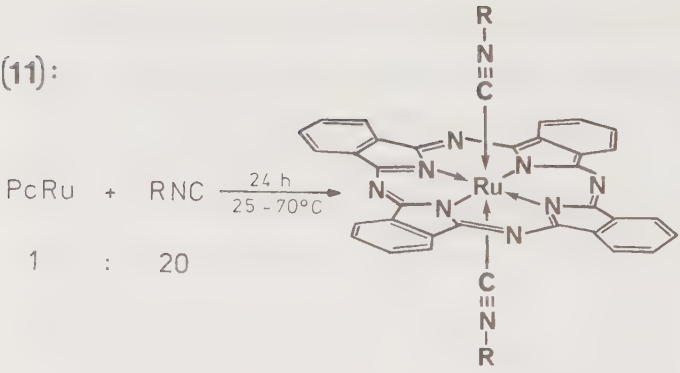
** Eine parallel zu den eigenen Arbeiten erschienene Publikation beschäftigt sich u.a. mit der Kinetik des axialen Ligandenaustauschs an $PcRu(bzNC)_2$[172].

Um einen zumindest qualitativen Überblick über die Koordinationseigenschaften von Isocyaniden als axialen Liganden am PcRu-System zu erhalten, wurden zunächst verschiedene monomere Bisaddukte $PcRu(RNC)_2$ mit einzähnigen Liganden dargestellt und charakterisiert.

4.4.1. Darstellung monomerer Phthalocyaninatoruthenium(II)-Derivate $PcRu(RNC)_2$ mit t-Butylisocyanid, Cyclohexylisocyanid, Benzylisocyanid und Phenylisocyanid

Die Darstellung monomerer Bisaddukte $PcRu(RNC)_2$ mit einzähnigen Liganden, die lediglich im Rahmen von Vorarbeiten zur Umsetzung von PcRu (16) mit 1,4-Diisocyanobenzol und Charakterisierung des axial verbrückten Polymers erfolgte, wurde auf eine Auswahl käuflicher aliphatischer Isocyanide (t-Butylisocyanid (t-buNC), Cyclohexylisocyanid (c-hxNC), Benzylisocyanid (bzNC)) sowie Phenylisocyanid (phNC) als aromatisch substituiertes System, das nach Literaturvorschrift hergestellt wurde[173], beschränkt. Die bereits in Kap. 4.3.1. beschriebene Methode zur Synthese monomerer $PcRuL_2$-Derivate (Umsetzung von PcRu im Überschuß des Liganden) ließ sich auch auf die Bisaddukte $PcRu(RNC)_2$ übertragen (Gleichung (11)):

(11):



R=

$C(CH_3)_3$	29
C_6H_{11}	30
$CH_2C_6H_5$	31
C_6H_5	32

Die Umsetzung mit den flüssigen Isocyaniden nach Gleichung (11) erfolgte in fest verschlossenen Septumfläschchen; aus Sicherheitsgründen wurde die Reaktionstemperatur mindestens 30°C unter dem Siedepunkt des jeweiligen Liganden gehalten. Um auch mit Cyclohexylisocyanid (c-hxNC) eine quantitative Umsetzung zu erreichen, wurde die Reaktionsdauer auf 72 h erhöht. Nach Auswaschen des überschüssigen Liganden mit Methanol wurden $PcRu(t\text{-}buNC)_2$ (29), $PcRu(c\text{-}hxNC)_2$ (30) und $PcRu(bzNC)_2$ (31) ohne weitere Reinigung als violette, mikrokristalline Pulver isoliert. Das rohe $PcRu(phNC)_2$ (32) mußte — aufgrund einer teilweisen Zersetzung des überschüssigen Liganden unter den gewählten Reaktionsbedingungen — zusätzlich durch Soxhlet-Extraktion mit Methanol und anschließende Säulenchromatographie an Al_2O_3 mit $CHCl_3$ als Elutionsmittel gereinigt werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels fällt auch 32 in Form feiner violetter Kristalle an.

Im Vergleich zu den $PcRuL_2$-Addukten 22-26 mit N-Donorliganden zeigen die Monomere $PcRu(RNC)_2$ 29-32 eine etwas gesteigerte Löslichkeit insbesondere in Chloroform; wiederum ist die t-butylsubstituierte Verbindung 29 am besten löslich.

4.4.2. Spektroskopische Charakterisierung

4.4.2.1. ^{1}H-NMR-Spektroskopie

Aufgrund der relativ guten Löslichkeit in $CDCl_3$ bereitet die Aufnahme von ^{1}H-NMR-Spektren der Monomere 29-32 keine Schwierigkeiten (Abb. 41-44).

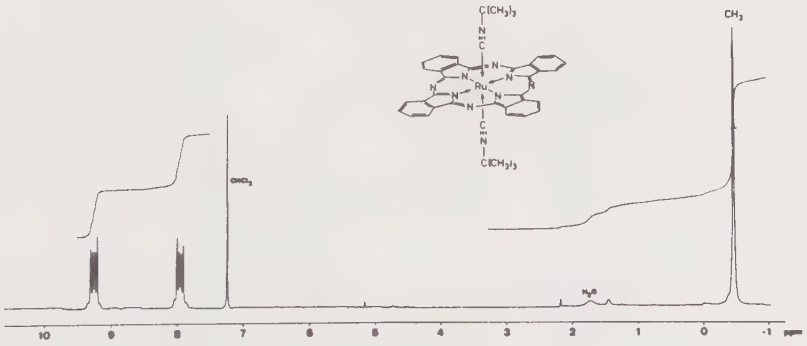


Abb. 41: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(t\text{-}buNC)_2$ (29).

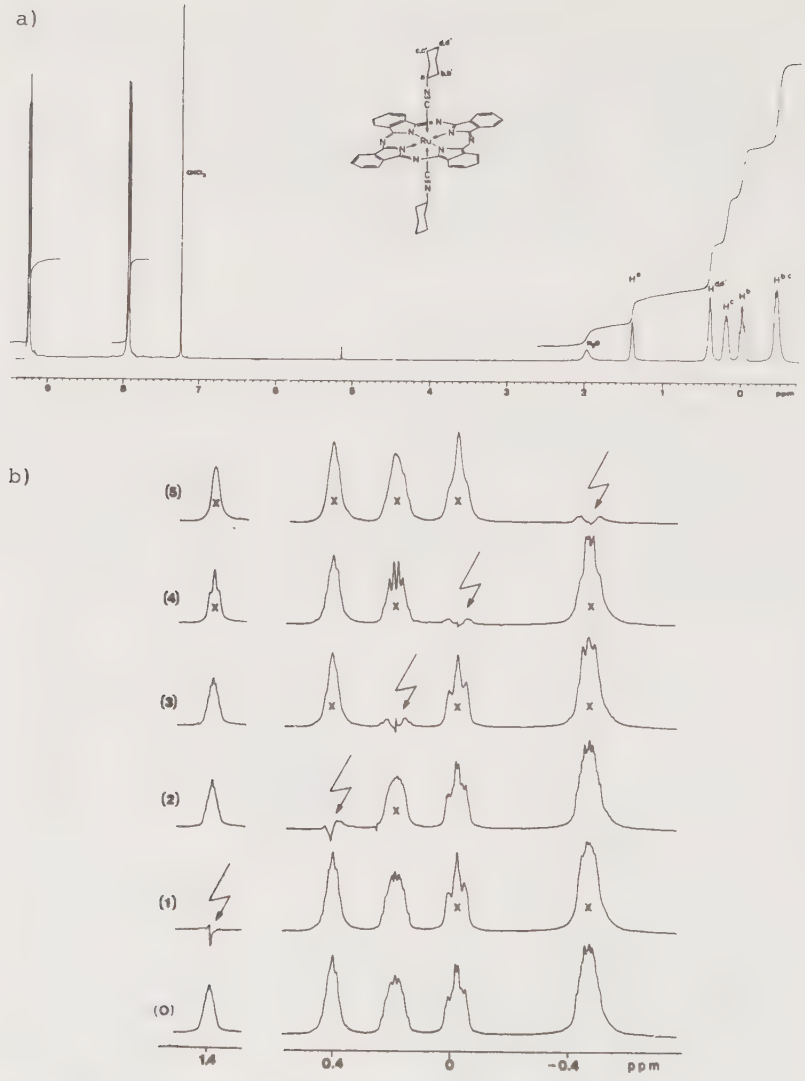


Abb. 42: a) ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(c\text{-}hxNC)_2$ (30).

b) Selektive Entkopplung der Signale zwischen 1.4 und -0.5 ppm. (o): Originalspektrum; X: im Vergleich zu (o) geänderte Signalform.

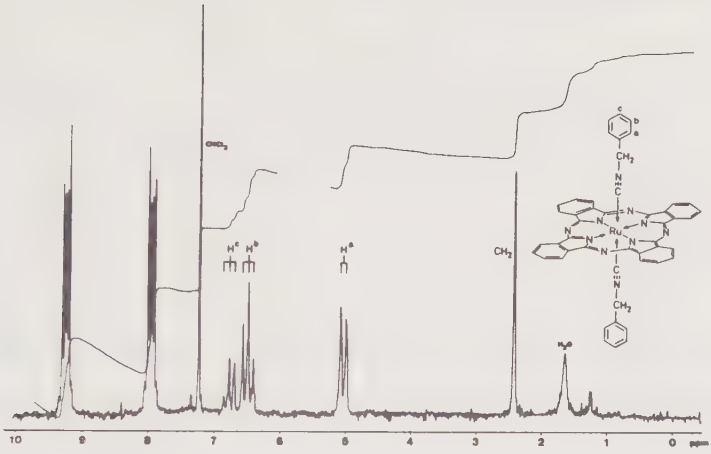


Abb. 43: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(bzNC)_2$ (31).

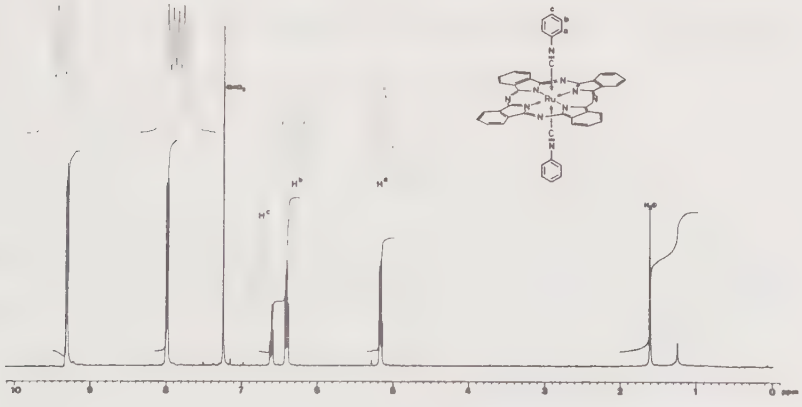


Abb. 44: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(phNC)_2$ (32).

Tab. 4: ^{1}H-NMR-Daten von 29-32[a].

	H^a	H^b	H^c		Pc
				CH_3	
$PcRu(t\text{-}buNC)_2$				-0.49	9.25;7.94
29				18;s	8 ; 8
				$H^{b'c'}$	
$PcRu(c\text{-}hxNC)_2$	1.39	-0.02	0.19	-0.47	9.25;7.94
30	2;m	4;m	4;m	8;m	8 ; 8
				$H^{dd'}$	
				0.39	
				4;m	
				CH_2	
$PcRu(bzNC)_2$	5.00	6.49	6.79	2.42	9.27;7.96
31	4;d(7.5)	4;t(7.5)	2;t(7.5)	4;s	8 ; 8
$PcRu(phNC)_2$	5.16	6.40	6.60		9.31;7.99
32	4;d(8)	4;t(8)	2;t(8)		8 ; 8

a) in $CDCl_3$, δ in ppm; zur Benennung von H^a-H^d vgl. Abb. 42-44
zweite Zeile: Integration; Multiplizität (Kopplungskonstante in Hz)

Daten der freien Liganden:

t-buNC $C(CH_3)_3$: 1.43 t (1:1:1)[174]

c-hxNC H^a: 3.57 br[174] H^{b-d}: 1.1-1.9 br

bzNC Ar-H: 7.30 m CH_2: 4.57 t (1:1:1)[174,175]

phNC Ar-H: 7.38 m

Die für die freien Liganden t-buNC, c-hxNC und bzNC charakteristische long range ^{14}N-^{1}H-Kopplung[174,175] tritt in den entsprechenden Metallkomplexen nicht mehr auf. Diese Spinentkopplung beim Übergang vom freien zum koordinierten Liganden ist einer Quadrupol-Relaxation zuzuschreiben, da die Komplexbildung mit einer Erhöhung des elektrischen Feldgradienten um den ^{14}N-Kern verbunden ist[170a]. Die durch die Koordination des Liganden an das zentrale Metallatom verursachte geringe Tieffeldverschiebung der Ligandenresonanzen[176] wird durch den gegenläufigen Ringstromeffekt des Phthalocyaninsystems deutlich überkompensiert, so daß die Spektren, wie in Kap. 4.3.2.1. geschildert, leicht quantitativ interpretierbar sind (vgl. Tab. 4).

Im Spektrum von $PcRu(c\text{-}hxNC)_2$ (30) (Abb. 42a) läßt sich anhand der chemischen Verschiebung und Integration lediglich H^a sicher zuordnen. Die Interpretation der restlichen Signalgruppen basiert auf Doppelresonanz-Experimenten (Abb. 42b); eine Unterscheidung zwischen axialen und äquatorialen Protonen ist nicht möglich und auch nicht sinnvoll, da eine Ringinversion des monosubstituierten Cyclohexansystems eintreten kann[177]. Die Signale der Phenylprotonen H^{a-c} der axialen Liganden in $PcRu(bzNC)_2$ (31) bzw. $PcRu(phNC)_2$ (32), die sich anhand der abstandsabhängigen Verschiebungsinkremente sowie der Integration eindeutig zuordnen lassen, zeigen zumindest qualitativ dasselbe Aufspaltungsmuster (Abb. 43,44); die Separation von H^b und H^c im Spektrum von 32 gelingt jedoch nur im 400 MHz-Experiment.

Eine Aussage über das σ-Donor/π-Akzeptorverhalten der verschiedenen axialen Liganden in $PcRu(RNC)_2$-Derivaten anhand der Lage der Multipletts der Pc-Protonen ist nicht möglich, da die beobachteten Differenzen beim Übergang 29 → 30 → 31 → 32 zu gering sind, um eine Interpretation auf der Basis einer elektronischen Wechselwirkung mit dem axialen Liganden zu gestatten.

Die Übereinstimmung mit den ^{1}H-NMR-Spektren der 29-32 analogen PcFe-Verbindungen[105,159] ist nahezu quantitativ; die Unterschiede in der chemischen Verschiebung der einzelnen Protonenresonanzen betragen maximal 0.05 ppm.

Insgesamt läßt sich anhand der ^{1}H-NMR-Spektren wiederum belegen, daß die Monomere 29-32 diamagnetisch, kaum verunreinigt und auch ohne merkliche Dissoziation löslich sind.

4.4.2.2. ^{13}C-NMR-Spektroskopie

^{13}C-NMR-Daten von $PcRuL_2$-Derivaten wurden bislang nur für L = $P(n\text{-}C_4H_9)_3$ bzw. $P(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_3$ veröffentlicht[168]. Die Signale wurden jedoch lediglich nach ihrer Zugehörigkeit zu den sp^2-hybridisierten C-Atomen des äquatorialen Pc-Systems bzw. den sp^3-C-Atomen des axialen Liganden klassifiziert, ohne daß eine Interpretation einzelner Resonanzen vorgenommen wurde. Es erschien deshalb naheliegend, die dissoziationsstabilen, relativ gut löslichen Monomere 29-32 auch ^{13}C-NMR-spektroskopisch zu charakterisieren, um den

Einfluß der Metallkoordination auf die Verschiebung der ^{13}C-Resonanzen des axialen Liganden zu untersuchen.

Bedingt durch die insgesamt geringe Konzentration der gesättigten $CDCl_3$-Lösungen waren zur Aufnahme von ^{13}C-Spektren

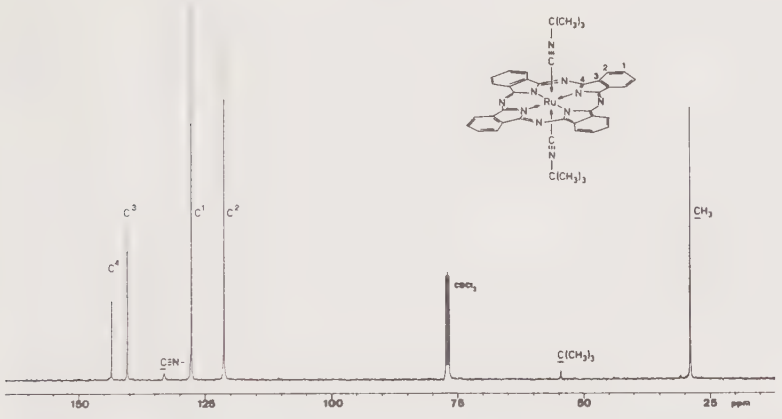


Abb. 45: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcRu(t\text{-}buNC)_2$ (29).

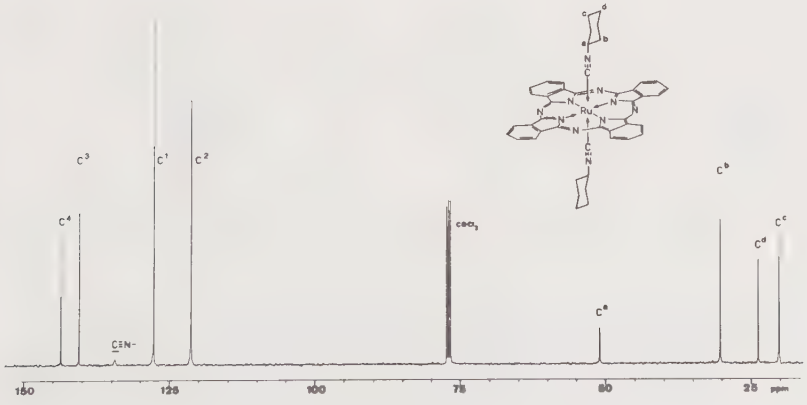


Abb. 46: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcRu(c\text{-}hxNC)_2$ (30).

der Monomere 29-32 (Abb. 45-48) entsprechend lange Meßzeiten notwendig (5000-15000 scans, Meßfrequenz: 100.6 MHz).

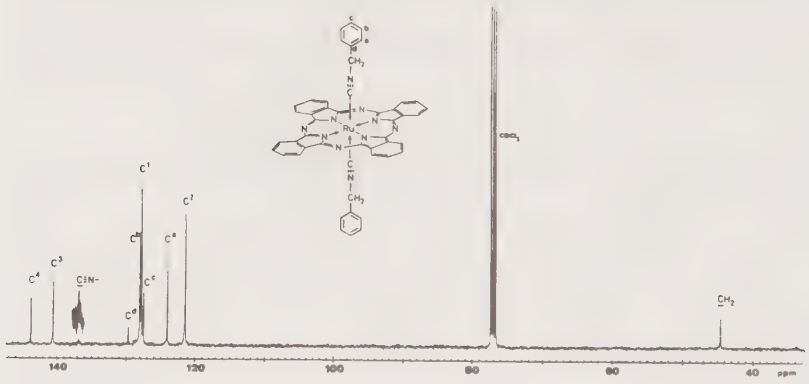


Abb. 47: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcRu(bzNC)_2$ (31).

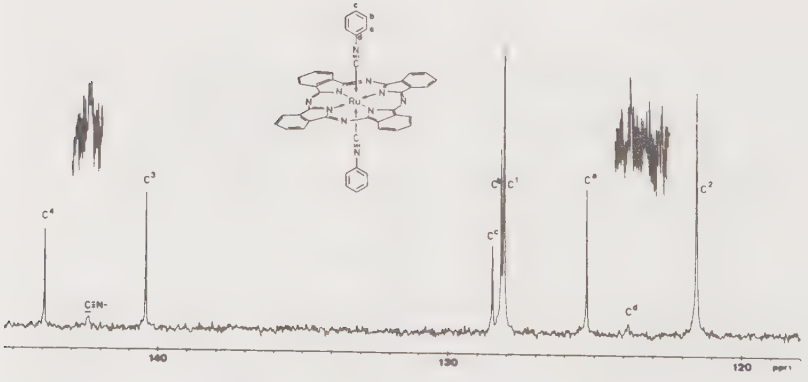


Abb. 48: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcRu(phNC)_2$ (32).

Tab. 5: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten von 29-32[a].

	$PcRu(t\text{-}buNC)_2$	$PcRu(c\text{-}hxNC)_2$	$PcRu(bzNC)_2$	$PcRu(phNC)_2$
	29	30	31	32
C^1	127.7	127.7	127.9	128.1
C^2	121.7	121.3	121.4	121.5
C^3	140.5	140.6	140.6	140.5
C^4	143.6	143.7	143.8	144.0
$\underline{C}\equiv N$	133.9	134.4	136.9	142.4
C^a		50.9	124.1	125.2
C^b		30.2	128.1	128.2
C^c		20.1	127.6	128.5
C^d		23.7	129.7	123.8
	54.5 ($\underline{C}(CH_3)_3$)		44.5 ($\underline{C}H_2$)	
	28.7 ($\underline{C}H_3$)			

a) aufgenommen in $CDCl_3$, δ in ppm gegen $CDCl_3$ (77.0 ppm); zur Benennung von C^1-C^4 bzw. C^a-C^d vgl. Abb. 45-48.

Die Zuordnung der Resonanzen der Pc-Kohlenstoffatome C^1-C^4 (vgl. Abb. 45) kann analog der für verschiedene $PcFeL_2$-Derivate mittels Off-Resonance-Experimenten und unter Zuhilfenahme von Vergleichsdaten des strukturell ähnlichen Dihydrodibenzotetraaza[14]annulens[178] durchgeführten

Interpretation[105] erfolgen. Die Signale C^1-C^4, deren Lage mit den Literaturangaben[168] übereinstimmt, verschieben sich in Abhängigkeit vom axialen Ligand um maximal 0.4 ppm (Tab. 5). Im Vergleich zu den 29-32 entsprechenden Phthalocyaninatoeisenkomplexen[105,159] erscheinen C^1 und C^2 um 0.2 bzw. 0.5-0.9 ppm tieffeldverschoben, während C^3 und C^4 um 0.6 bzw. ca. 3 ppm zu höherem Feld verschoben sind.

Das durch Quadrupol-Relaxation verbreiterte Signal des Isocyanid-C-Atoms erfährt durch die Koordination des Liganden an das zentrale Metallatom eine deutliche Hochfeldverschiebung[179], die bei den $PcFe(RNC)_2$-Verbindungen[105,159] jeweils ca. 10 ppm, bei den Rutheniumkomplexen 29-32 dagegen ca. 20 ppm beträgt. Dieser Befund steht im Einklang mit der schon früher beobachteten Zunahme der Abschirmung des metallkoordinierten C ≡ N-Kohlenstoffs um ca. 10 ppm beim Übergang zum nächsthöheren Homologen innerhalb einer Gruppe des Periodensystems[179b].
Die Zuordnung der restlichen C-Atome des axialen Liganden bereitet im Fall von $PcRu(t\text{-}buNC)_2$ (29) keine Schwierigkeiten. Die Ligandenresonanzen der Monomere 30-32 lassen sich durch Vergleich mit Literaturdaten[104,179c,d] identifizieren; die Zuordnung von C^c und C^d im Spektrum von 31 bzw. 32 wird zusätzlich durch einen Intensitätsvergleich mit den übrigen Signalen gestützt (Abb. 47,48).

Gegenüber den freien Liganden[105,179c,180] beträgt die durch die Metallkoordination bedingte Verschiebungsdifferenz der

C^R-Resonanzen in allen $PcRu(RNC)_2$-Komplexen maximal 2-3 ppm. Im Vergleich zu den entsprechenden $PcFe(RNC)_2$-Verbindungen erscheint das zur C ≡ N-Gruppe α-ständige C-Atom jeweils um 0.5 ppm hochfeldverschoben; die restlichen Signallagen sind identisch.

4.4.2.3. IR-Spektroskopie

Wie bei den freien Liganden erscheint die charakteristische C ≡ N-Valenzschwingung der Isocyanide auch in den IR-Spektren der $PcRu(RNC)_2$-Komplexe als intensive Bande um 2100 cm^{-1} (Abb. 49-52). Betrag und Vorzeichen der Verschiebung dieser Absorption beim Übergang vom freien zum metallkoordinierten Liganden stehen im Zusammenhang mit den jeweiligen σ-Donor- bzw. π-Akzeptoranteilen der Metall-Ligand-Bindung[170]. In formaler Analogie zum MO-Schema des Kohlenmonoxids kann eine qualitative Diskussion der Ver-

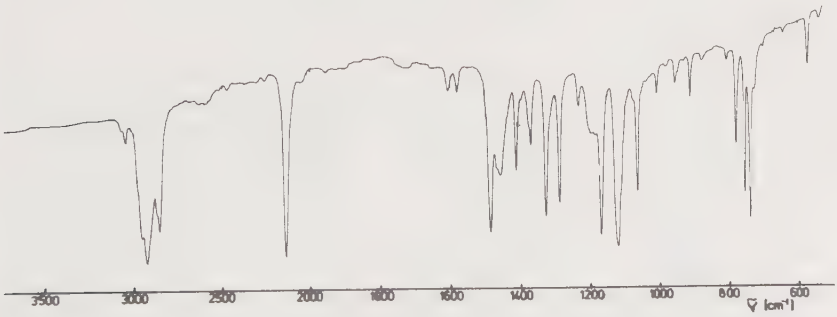


Abb. 49: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(t\text{-}buNC)_2$ (29).

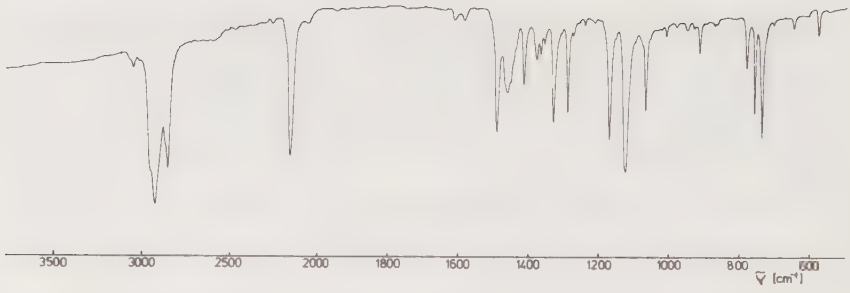


Abb. 50: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(c\text{-}hxNC)_2$ (30).

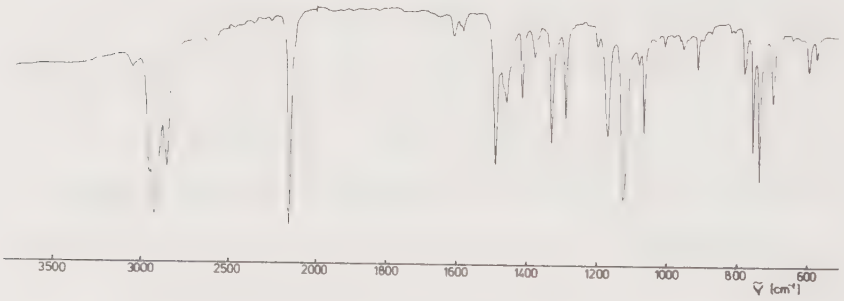


Abb. 51: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(bzNC)_2$ (31).

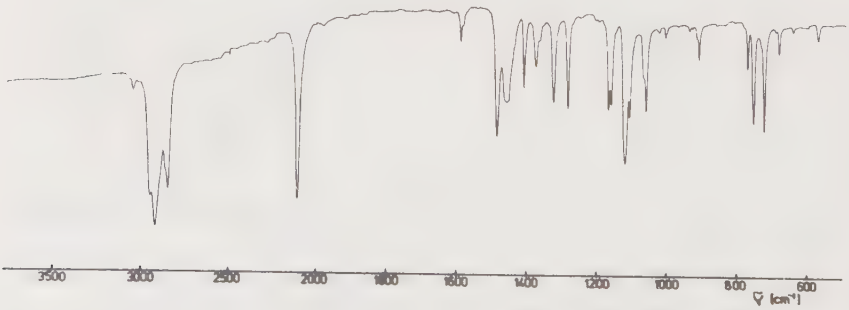


Abb. 52: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(phNC)_2$ (32).

schiebung von $\nu_{C\equiv N}$ (ohne Berücksichtigung des organischen Restes R) ebenfalls anhand von MO-Betrachtungen erfolgen[170c]. Das für die Ausbildung der σ-Donorbindung M ← L verantwortliche Ligandenorbital besitzt schwach antibindenden Charakter, während die π-Rückbindung M → L in ein stark antibindendes Orbital des Liganden erfolgt. Überwiegende σ-Donoranteile sollten also zu einer Erhöhung der Frequenz von $\nu_{C\equiv N}$ führen; gewinnen demgegenüber π-Rückbindungsanteile an Bedeutung, so kann eine deutliche Absenkung der C≡N-Valenzfrequenz erwartet werden. Das Ausmaß der π-Akzeptorbindung in Isocyanidkomplexen wird nicht nur vom organischen Rest R, sondern auch von der Oxidationsstufe des Zentralmetalls und — im Fall der $PcM(RNC)_2$-Derivate — den elektronischen Eigenschaften des äquatorialen makrozyklischen Ligandensystems beeinflußt.

Tab. 6: C≡N-Valenzfrequenzen von $PcM(RNC)_2$-Derivaten (M = Ru, Fe)[a].

		M = Ru	M = Fe	freier Ligand[b]
$PcM(t\text{-}buNC)_2$	29:	2142	2150[159]	2134
$PcM(c\text{-}hxNC)_2$	30:	2153	2159[171a]	2138
$PcM(bzNC)_2$	31:	2155	2165[105]	2151
$PcM(phNC)_2$	32:	2110	2122[159]	2126

a) $\nu_{C\equiv N}$ in cm^{-1}; Nujol

b) Film.

Der Vergleich der $\nu_{C\equiv N}$-Werte der PcRu(RNC)$_2$-Komplexe 29-32 mit den Daten der freien Liganden (Tab. 6) bestätigt die hinsichtlich der π-Akzeptoreigenschaften erwarteten Unterschiede zwischen alkyl- und arylsubstituierten Isocyaniden. Während für 29-31 ein geringer Anstieg der C≡N-Valenzfrequenz beobachtet wird, sinkt sie beim Bis(phenylisocyanid)-addukt 32 unter den Wert des freien Liganden. Dieses im Vergleich zu den Komplexen 29-31 deutlicher ausgeprägte π-Akzeptorverhalten des axialen Liganden phNC in 32 kann qualitativ im Sinn einer Delokalisation der durch die Rückbindung vom Metall zum Liganden übertragenen Ladung in π*-Orbitale des Phenylrings erklärt werden[170c]. Demgegenüber ist bei alkylsubstituierten Isocyaniden keine derartige Mesomeriestabilisierung möglich; mithin kommt der π-Rückbindung in solchen Systemen geringere Bedeutung zu[181].

Der Einfluß des Zentralmetalls auf das Ausmaß der π-Rückbindung zum axialen Liganden ist aus dem Vergleich mit den $\nu_{C\equiv N}$-Werten der 29-32 analogen Phthalocyaninatoeisenverbindungen (Tab. 6) ersichtlich. Die bei den entsprechenden PcFe(RNC)$_2$-Derivaten um ca. 10 cm^{-1} erhöhte Absorptionsfrequenz der C≡N-Valenzschwingung deutet auf eine stärkere π-Rückbindung in den Rutheniumkomplexen 29-32*.

---

* Diese Eigenschaft des zentralen Ru(II) in PcRu-Komplexen wird auch im Rahmen kinetischer Untersuchungen diskutiert[168].

Schließlich wird die π-Rückbindung zum Isocyanidliganden auch durch den äquatorialen Makrozyklus beeinflußt, welcher ebenfalls um π-Elektronendichte konkurriert. Beispielsweise fungiert das Tetraphenylporphinatosystem (TPP) im Vergleich zum Phthalocyaninring als schlechterer π-Akzeptor[171b,172]; als Konsequenz ist eine verstärkte Rückbindung zum axialen Liganden zu erwarten, die sich in einer erniedrigten C≡N-Valenzfrequenz widerspiegelt ($TPPRu(bzNC)_2$: 2150 cm^{-1})[172].

4.4.2.4. UV/VIS-Spektroskopie

Wie schon die nahezu identische Lage der Multipletts der Pc-Protonen in den ^{1}H-NMR-Spektren der $PcRu(RNC)_2$-Komplexe 29-32 (Tab. 4, S. 104) vermuten läßt, nimmt der organische Rest R des axialen Liganden — ungeachtet dessen unterschiedlich ausgeprägter Fähigkeit zur π-Rückbindung — keinen nennenswerten Einfluß auf die elektronische Struktur des äquatorialen Makrozyklus. Diese Vermutung wird auch durch den Vergleich der UV/VIS-Spektren von 29-32 gestützt (Tab. 7). Im Vergleich zu den Spektren der $PcRuL_2$-Komplexe mit N-Donorliganden erscheint bei 29-32 die Q-Bande als intensivste Absorption. Anders als bei den Stickstoffbasenaddukten 22-26 (Tab. 3, S. 84) ist zwischen den Bis(isocyanid)komplexen 29-32 im Rahmen der Ablesegenauigkeit keine durch den jeweiligen axialen Liganden bedingte Verschiebung des Maximums der Q-Bande festzustellen; ebenso sind auch bezüglich der Bandenintensitäten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Monomeren 29-32 zu verzeichnen.

Tab. 7: UV/VIS-Daten von 29-32, aufgenommen in $CHCl_3$.

$PcRu(t\text{-}buNC)_2$	(29)	641	582	350 sh	312
$PcRu(c\text{-}hxNC)_2$	(30)	642	581	347 sh	311
$PcRu(bzNC)_2$	(31)	642	582	355 sh	312
$PcRu(phNC)_2$	(32)	643	582	350 sh	310

4.4.2.5. Massenspektroskopie

Im Unterschied zu den monomeren Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexen mit N- oder S-Donorliganden ist die Ru-$C_{Isocyanid}$-Bindung in $PcRu(RNC)_2$-Derivaten hinreichend stabil, um die Detektion des Molekülions $(PcRuL_2)^+$ zu gestatten; jedoch besteht auch bei diesen Verbindungen die Tendenz zur Abspaltung zumindest eines axialen Liganden.

Im FD-Massenspektrum von $PcRu(c\text{-}hxNC)_2$ (30) sind außer dem M^+-Peak (m/e = 832) noch Signalgruppen um m/e = 723 ($[PcRuL]^+$) und m/e = 1446 ($[PcRuL]_2^+$) zu beobachten; wiederum scheint unter den im Spektrometer herrschenden Bedingungen ein Dimer gebildet zu werden.

Für $PcRu(t\text{-}buNC)_2$ (29), $PcRu(bzNC)_2$ (31) und $PcRu(phNC)_2$ (32) werden lediglich die Signale des $[PcRu(RNC)_2]^+$-Molekülions sowie des nach Abspaltung eines axialen Liganden verbleibenden Fragments $[PcRu(RNC)]^+$ detektiert.

4.4.3. Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit 1,4-Diisocyanobenzol und 1,3-Diisocyanobenzol

Den in Kap. 4.4.1. und 4.4.2. geschilderten Ergebnissen zufolge sollten auch mit zweizähnigen Isocyaniden stabile bisaxial substituierte Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe darstellbar sein. Im Mittelpunkt des Interesses stand die Umsetzung von PcRu (16) mit 1,4-Diisocyanobenzol (p-dib), die im Fall von PcFe ausschließlich zum entsprechenden (p-dib)-überbrückten Polymer führte; das analoge Monomer $PcFe(p\text{-}dib)_2$ konnte nicht isoliert werden[105].

1,4-Diisocyanobenzol kann ausgehend von N,N'-(p-Phenylen)diformamid[182] durch Wasserabspaltung mit Hilfe von Phosgen in Gegenwart von absolutem Triethylamin dargestellt werden[183]. Versuche, das tiefbraune Rohprodukt in Anlehnung an die Originalarbeit[183a] durch Umlösen aus Methylenchlorid oder Essigester zu reinigen, waren wenig effizient. Unter Inkaufnahme deutlicher Ausbeuteverluste wurde auch nach mehrmaliger Wiederholung der Reinigungsoperation stets eine schwach braun gefärbte Substanz isoliert. Wesentlich bessere Ergebnisse sowohl hinsichtlich der Ausbeute als auch der Reinheit wurden dagegen bei der Reinigung des Rohprodukts durch Sublimation unter vermindertem Druck erzielt ($60^{\circ}C$; 0.13 Pa). Innerhalb von ca. 30 min erhält man nach diesem Verfahren 1,4-Diisocyanobenzol in Form farbloser Kristalle mit befriedigenden Ausbeuten (knapp 70 %). Das so gewonnene

Produkt läßt sich — im Gegensatz zu der durch Umkristallisieren gereinigten Substanz — im Tiefkühlschrank längere Zeit aufbewahren, ohne daß eine merkliche Zersetzung beobachtet wird.

Die Darstellung von $[PcFe(p\text{-dib})]_n$ erfolgt durch Umsetzung von PcFe mit einem geringen Überschuß (1:1.1) p-dib in Aceton (24 h, Rückfluß)[106]. In Anlehnung an diese Vorschrift sollte sich auch PcRu (16) mit p-dib umsetzen lassen. Die sofort nach Zusammengeben der Reaktionspartner beobachtete intensive, dann jedoch allmählich schwächer werdende Blaufärbung der Reaktionslösung ließ vermuten, daß zunächst das lösliche, monomere $PcRu(p\text{-dib})_2$ (33) gebildet wird, das beim weiteren Erhitzen in das unlösliche Polymer übergeht.

Im Unterschied zu sämtlichen bislang beschriebenen monomeren Phthalocyaninatoruthenium(II)-Verbindungen kann 33 nicht durch "trockene" Umsetzung von 16 mit überschüssigem Ligand erhalten werden, da p-dib nicht unzersetzt schmelzbar ist. Zur Darstellung von 33 in Lösung wurde PcRu (16) mit der 50fachen Menge p-dib in $CHCl_3$ 1 h unter Rückfluß erhitzt und die tiefblaue Lösung zur Abtrennung unlöslicher Produkte filtriert. Aus dem eingeengten Filtrat läßt sich durch Zugabe von n-Hexan ein tiefblauer Niederschlag ausfällen, der ^{1}H-NMR-spektroskopisch eindeutig als $PcRu(p\text{-dib})_2$ (33) identifiziert werden kann (Abb. 53).

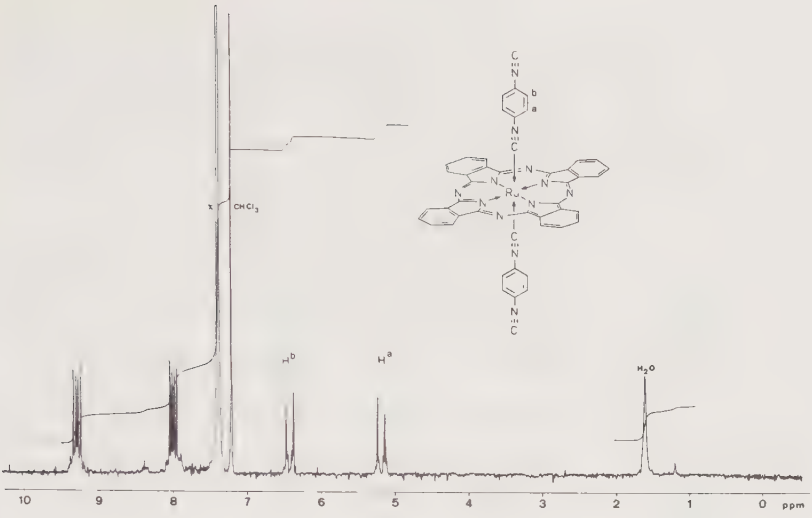


Abb. 53: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(p\text{-dib})_2$ (33), aufgenommen unter Zusatz von freiem Ligand (X).

Die Signale der Protonen des axialen Liganden (Tab. 8) weisen dieselbe Hochfeldverschiebung auf wie die entsprechenden Resonanzen H^a bzw. H^b von $PcRu(phNC)_2$ (32) (Tab. 4, S. 104). Ohne Zusatz von p-dib zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum im Tieffeldbereich neben den von den Pc-Protonen des Monomers herrührenden Multipletts mit Zentren um 9.32 bzw. 8.01 ppm zwei weitere, jedoch intensitätsschwächere Signalgruppen um 9.14 bzw. 7.89 ppm, die nicht mehr beobachtet werden, wenn die NMR-Probenbereitung unter Zusatz von freiem Ligand erfolgt (Abb. 53)*. Dieser Befund kann im Sinn einer teil-

---

* Entsprechendes Verhalten in Lösung zeigen auch $PcML_2$-Komplexe (M = Fe,Ru) mit substituierten 1,4-Diisocyanobenzolen als axialen Liganden[159] bzw. $TBPFe(p\text{-dib})_2$[184].

weisen Abspaltung von p-dib beim Auflösen des Monomers 33 in $CDCl_3$ unter Bildung eines ebenfalls löslichen Dimers L-PcRu-L-PcRu-L erklärt werden; möglicherweise ist dieses Dimer bereits als Verunreinigung in 33 enthalten.

Noch deutlicher läßt sich diese Tendenz zur Bildung niederer oligomerer Produkte anhand des 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrums des analog 33 durch Umsetzung von PcRu (16) mit 1,3-Diisocyanobenzol[183] (m-dib) hergestellten PcRu(m-dib)$_2$ (34) verfolgen (Abb. 54, 55).

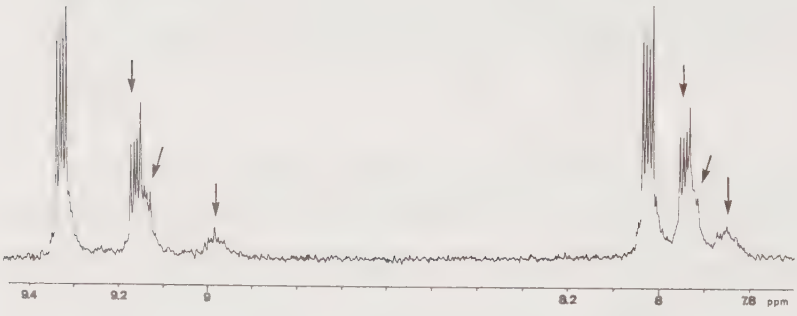


Abb. 54: Ausschnitt aus dem gespreizten ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz; $CDCl_3$) von PcRu(m-dib)$_2$ (34).

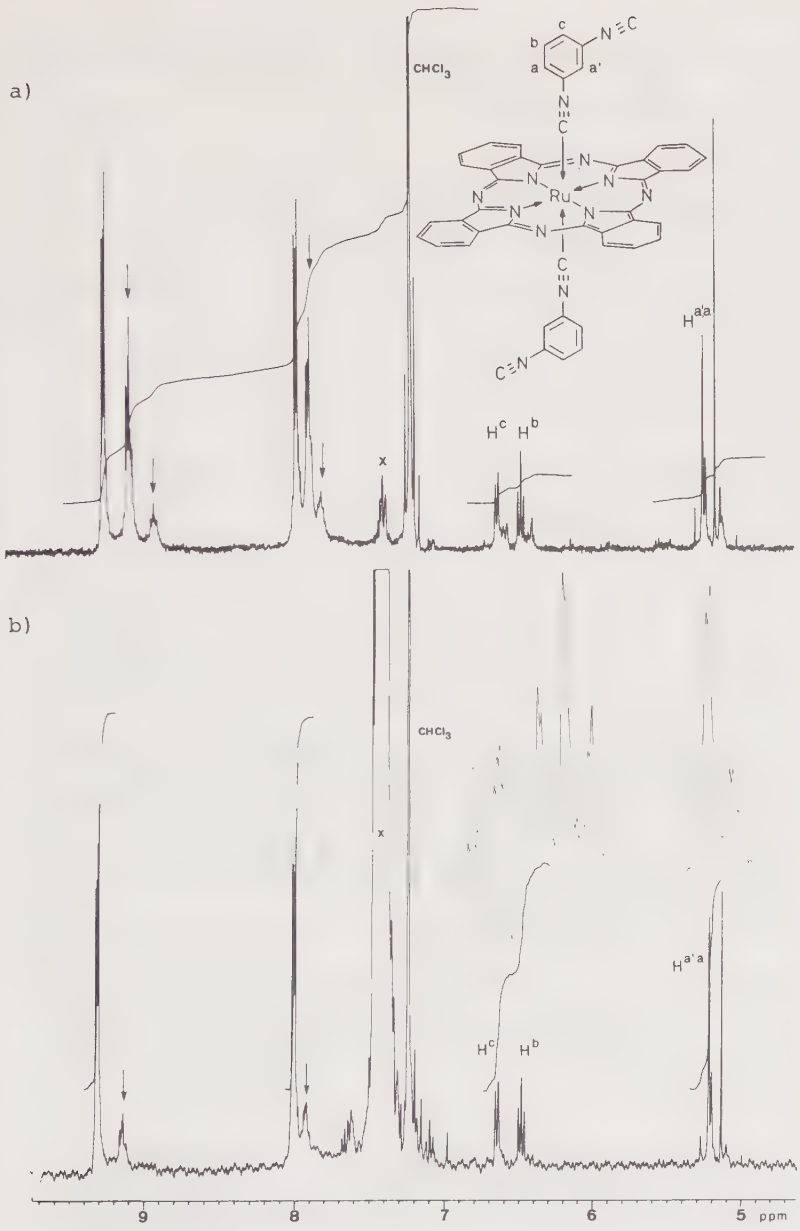


Abb. 55: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(m\text{-}dib)_2$ (34)

a) ohne Zusatz von freiem Ligand

b) im ca. 20fachen Überschuß des freien Liganden (X).

Tab. 8: ^{1}H-NMR-Daten von PcRu(p-dib)$_2$ (33) und PcRu(m-dib)$_2$ (34)[a].

	H^a	H^b	Pc
PcRu(p-dib)$_2$	5.21[b]	6.45[b]	9.32;8.01
33	4	4	8 ; 8
			9.14;7.89[c]

	H^a	H^b	H^c	$H^{a'}$	Pc
PcRu(m-dib)$_2$[d]	5.21	6.48	6.65	5.22	9.33;8.02
34	2	2	2	2	8 ; 8
					9.16;7.94[c]
					9.14;7.92[c]
					8.98;7.84[c]

a) aufgenommen in $CDCl_3$; δ in ppm; zur Benennung von H^a, H^b, H^c, $H^{a'}$ vgl. Abb. 53, 55a; zweite Zeile: Integration

b) AA'XX'-System, Abstand der intensivsten Linien innerhalb eines Multipletts ≃ 9 Hz

c) oligomere Verunreinigung

d) $J_{ab} \simeq J_{bc} \simeq 8$ Hz; $J_{ac} \simeq J_{aa'} \simeq J_{a'b} \simeq J_{a'c} \simeq 1$-1.5 Hz.

Im Tieffeldbereich des Spektrums (Abb. 54) erscheinen neben den Multipletts um 9.33 bzw. 8.02 ppm jeweils noch drei weitere Signalgruppen bei geringfügig höherem Feld

(Tab. 8), deren Intensität abnimmt, wenn die $CDCl_3$-Lösung von 34 unter Zusatz von freiem Ligand bereitet wird. Anhand einer Reihe von Proben, denen unterschiedliche Mengen m-dib zugesetzt wurden, ließ sich die Intensitätsabnahme der mit Pfeilen markierten Multipletts in Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten freien Liganden zumindest qualitativ verfolgen. Erstaunlicherweise konnten die zusätzlichen Signalgruppen selbst durch einen großen Überschuß an m-dib nicht vollständig unterdrückt werden; das so erhaltene Spektrum (Abb. 55b) ist jedoch insbesondere auch im Resonanzbereich der Protonen des axial koordinierten Liganden deutlich übersichtlicher als das Ausgangsspektrum (Abb. 55a)* und erwartungsgemäß im Sinn einer monomeren Spezies $PcRu(m\text{-}dib)_2$ (34) interpretierbar (Tab. 8). Die nicht dem Monomer 33 bzw. 34 zuzuordnenden Tieffeld-Multipletts lassen sich den geschilderten NMR-Experimenten zufolge plausibel als Pc-Signale verbrückter dimerer bzw. niederer oligomerer Verbindungen[185] interpretieren. Ob diese Produkte bereits als Verunreinigungen in den Monomeren enthalten sind oder erst durch partielle Dissoziation in Lösung entstehen, bleibt unsicher. Fehlgeschlagene Versuche, 33 bzw. 34 säulenchromatographisch an Al_2O_3 mit $CHCl_3$ als Elutionsmittel zu reinigen (die Eluate enthielten stets mehr

---

* Das Singulett bei 5.14 ppm entstammt einer Verunreinigung des NMR-Lösungsmittels.

oligomere Verunreinigungen als das eingesetzte Rohprodukt), zeigen jedoch, daß in Lösung — wie schon bei $PcRu(pyz)_2$ (22) beobachtet — eine teilweise Abspaltung des axialen Liganden unter Bildung oligomerer Komplexe diskutiert werden muß. Eine weitergehende NMR-spektroskopische Charakterisierung der Oligomere ist nicht möglich, da die Signale der Protonen des axialen (terminalen oder verbrückenden) Liganden wegen zu geringer Intensität nicht sicher zugeordnet werden können und auch keine Möglichkeit besteht, das Oligomerengemisch chromatographisch zu trennen bzw. Dimere oder Trimere gezielt darzustellen.

Wie aus den NMR-Versuchen geschlossen werden kann, zeigen sowohl p-dib als auch m-dib eine deutliche Tendenz zur Betätigung beider potentieller Koordinationsstellen[186]. Bei der Umsetzung von PcRu mit diesen Liganden im Verhältnis 1:1.1 (Gleichung (12)) bilden sich erwartungsgemäß die entsprechenden 1:1-Koordinationsverbindungen $[PcRu(p\text{-}dib)]_n$ (35) bzw. $[PcRu(m\text{-}dib)]_n$ (36). Sowohl 35 als auch 36 sind

(12):

$$PcRu + \begin{matrix} p\text{-}dib \\ m\text{-}dib \end{matrix} \xrightarrow[24\,h;\,Rückfl.]{Aceton} \begin{matrix} [PcRu(p\text{-}dib)]_n\ (35) \\ [PcRu(m\text{-}dib)]_n\ (36) \end{matrix}$$

1 : 1.1

in Aceton unlöslich und können durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt werden. Das nahezu farblose Filtrat

enthält keine nennenswerten Mengen (besser löslicher) monomerer Produkte 33 bzw. 34. Auch mit Chloroform können aus 35 bzw. 36 keine löslichen Monomere oder Oligomere ausgewaschen werden; demzufolge ist also eine quantitative Umsetzung entsprechend Gleichung (12) anzunehmen.

Die thermische Analyse von $[PcRu(p\text{-}dib)]_n$ (35) bestätigt die erwartete 1:1-Stöchiometrie von Metallmakrozyklus zu axialem Ligand. Bei ca. 210°C beginnt die Abspaltung des Liganden; die DTA-Kurve erreicht bei 295°C ein endothermes Maximum. Die quantitative Auswertung der TG-Kurve wird durch die thermische Zersetzung des abgespaltenen 1,4-Diisocyanobenzols erschwert, da die Zersetzungsprodukte von p-dib im Temperaturbereich des Bruchs der PcRu-Ligand-Bindung nur teilweise flüchtig sind und somit beim weiteren Hochheizen bis ca. 500°C ein stetiger, geringer Masseverlust beobachtet wird. Der gesamte Masseverlust bis 500°C (17.6 %) steht in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert für die Abspaltung eines Moleküls p-dib aus 35 (17.3 %); der TG-Rückstand konnte IR-spektroskopisch eindeutig als PcRu identifiziert werden.

Für p-dib als 1,4-disubstituiertes Benzolderivat lassen sich ähnliche Symmetriebetrachtungen anstellen wie für die Brückenliganden pyz bzw. bpy, sodaß ein Vergleich der IR-Spektren von $PcRu(p\text{-}dib)_2$ (33) und $[PcRu(p\text{-}dib)]_n$ (35) (Abb. 56, 57) eine Aussage über die Struktur von 35 erlauben sollte.

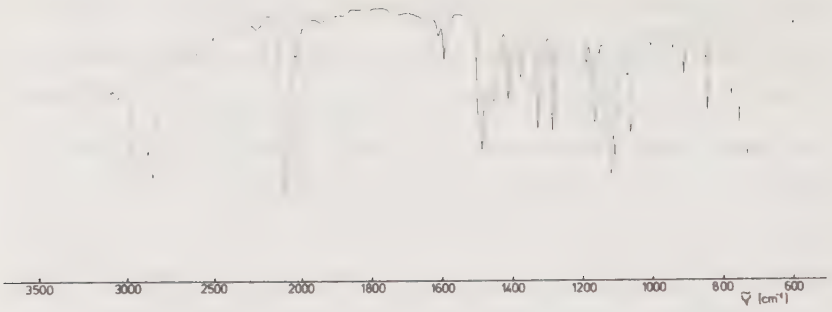


Abb. 56: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(p\text{-}dib)_2$ (33).

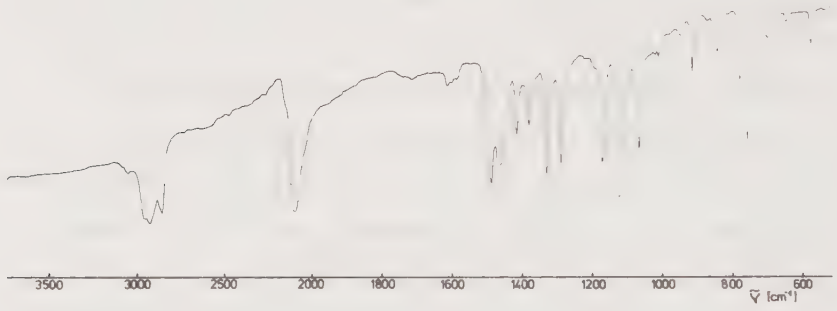


Abb. 57: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcRu(p\text{-}dib)]_n$ (35).

Die für die Monomere $PcRu(pyz)_2$ (22) bzw. $PcRu(bpy)_2$ (24) charakteristische zentrosymmetrische Ringschwingung des axialen Liganden zwischen 1580 und 1590 cm^{-1} läßt sich auch im IR-Spektrum von 33 entsprechend interpretieren (1592 cm^{-1}; Notation: $\nu_{8a,b}$ [187]). Diese Schwingung ist aus Symmetriegründen im freien Liganden IR-inaktiv, im Monomer 33 (lokale

Symmetrie C_{2v}) jedoch IR-erlaubt. Das Fehlen dieser Bande im Spektrum von 35 deutet auf eine höhere lokale Symmetrie und stützt somit die Formulierung einer Polymerstruktur für 35 mit bidental koordiniertem Brückenligand (lokale Symmetrie D_{2h}). Entsprechend verschwindet beim Übergang vom Monomer 33 zum Polymer 35 auch die der in plane bending C-H-Schwingung $\nu_{9a,b}$ zuzuordnende Bande bei 1188 cm^{-1}. Dieser Befund steht zwar im Einklang mit den o.a. Symmetrieüberlegungen, kann jedoch nur beschränkt in die strukturelle Argumentation einbezogen werden, da die entsprechende Bande — entgegen den Auswahlregeln! — auch bei einer Reihe 1,4-disubstituierter Benzole $C_6H_4X_2$ beobachtet wird[187] (auch das freie p-dib zeigt eine Absorption bei 1183 cm^{-1}). Die out of plane C-H-Schwingung des freien Liganden bei 851 cm^{-1}, die keinen Einschränkungen bezüglich der Symmetrie unterliegt, wird durch die Metallkoordination geringfügig zu niedrigerer Energie verschoben ($PcRu(p\text{-}dib)_2$ (33): 845 cm^{-1}; $[PcRu(p\text{-}dib)]_n$ (35): 838 cm^{-1}). Wie bei den Polymeren $[PcRu(pyz)]_n$ (27) und $[PcRu(bpy)]_n$ (28) tritt die out of plane C-H-Schwingung des Phthalocyaninrings auch bei 35 bei etwas geringerer Energie auf als im entsprechenden Monomer 33 (33: 731 cm^{-1}; 35: 728 cm^{-1}).

Wie schon bei $PcRu(phNC)_2$ (32) beobachtet und allgemein für aromatisch substituierte Isocyanide erwartet (vgl. Kap. 4.4.2.3.), erfährt die intensive Bande der C≡N-Valenzschwingung im Vergleich zum freien Liganden eine signifikante Verschiebung zu niedrigerer Energie, die beim

polymeren System 35 noch deutlicher ausgeprägt ist als beim Monomer 33 (p-dib: 2130 cm^{-1}; 33: 2095 cm^{-1}; 35: 2087 cm^{-1})*. Interessanterweise zeigt das Spektrum von 33 keine deutlich ausgeprägte Schulter um 2130 cm^{-1}, die der endständigen, nicht koordinierten Isocyanogruppe zugeordnet werden könnte; die durch die π-Rückbindung vom Metall übertragene Ladung scheint demnach über das gesamte elektronische System des axialen Liganden delokalisiert zu sein. In Übereinstimmung mit dieser Modellvorstellung ist bei Betätigung beider Koordinationsstellen ein weiteres Absinken der $\nu_{C\equiv N}$-Frequenz zu erwarten, da nun von zwei Metallzentren π-Elektronendichte auf den Brückenliganden übertragen wird.

Eine analoge Interpretation der Verschiebung der C≡N-Valenzfrequenz in den IR-Spektren von $PcRu(m\text{-}dib)_2$ (34) und $[PcRu(m\text{-}dib)]_n$ (36) (Abb. 58, 59) wird durch die niedrigere Symmetrie des axialen Liganden erschwert, da schon im freien m-dib drei intensive Banden im $\nu_{C\equiv N}$-Bereich auftreten[189] (2115, 2135, 2145 cm^{-1}; KBr). Wenngleich von einer intensitätsschwächeren Bande (der endständigen Isocyanogruppe ?) bei 2143 cm^{-1} begleitet, ist die Hauptabsorption im monomeren 34 auf 2100 cm^{-1} erniedrigt. Beim Übergang zu 36 wird ein weiteres Absinken der C≡N-Valenz-

---

* Auch das IR-Spektrum des kürzlich dargestellten $PcFe(p\text{-}dib)_2$ weist im Vergleich zum entsprechenden Polymer sämtliche der oben geschilderten charakteristischen Unterschiede auf[188].

frequenz auf 2083 cm^{-1} beobachtet, ohne daß eine deutlich ausgeprägte Schulter um 2140 cm^{-1} zu erkennen ist. 34 und 36 zeigen also bezüglich $\nu_{C\equiv N}$ zumindest qualitativ ähnliches Verhalten wie die entsprechenden Derivate 33 und 35 mit p-dib als axialem Ligand.

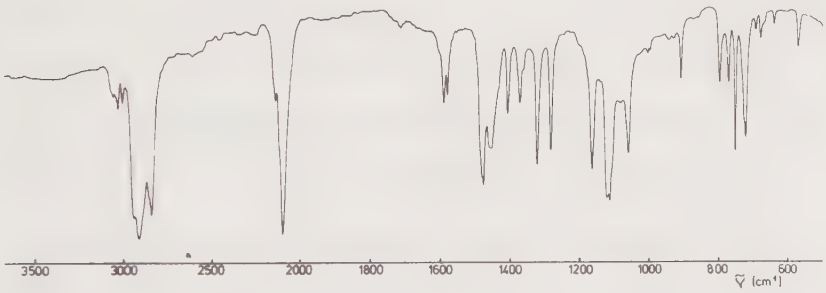


Abb. 58: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(m\text{-}dib)_2$ (34).

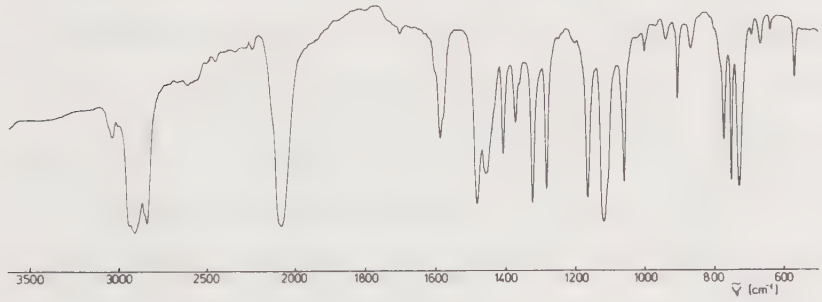


Abb. 59: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcRu(m\text{-}dib)]_n$ (36).

Im UV/VIS-Spektrum von $[PcRu(p\text{-}dib)]_n$ (35) (aufgenommen in Chlorbenzol) erscheint das Maximum der Q-Bande gegenüber

dem Monomer 33 geringfügig hypsochrom verschoben (35: 639 nm; 33: 633 nm); daneben zeigt 35 eine zusätzliche schwache Absorption um 395 nm. Dieselbe Verschiebungsdifferenz der Q-Bande wird auch beim Vergleich der Spektren der 1,3-isomeren Addukte 36 und 34 beobachtet (36: 640 nm; 34: 645 nm).

4.5. Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit 1,4-Dithian und Thianthren

Als dativ gebundene Brückenliganden in eindimensional polymerisierten Phthalocyaninatoübergangsmetallkomplexen wurden bislang stets Moleküle mit Stickstoff- oder Kohlenstoffatomen als Koordinationsstellen verwendet. Nach den in den Vorarbeiten zur Darstellung von PcRu (16) gewonnenen Erfahrungen bezüglich der Stabilität des Bis(DMSO)addukts 21 (Kap. 4.2.) schien es sinnvoll, auch entsprechende bifunktionelle Schwefelverbindungen hinsichtlich ihrer Eignung als Liganden zur Synthese bisaxial substituierter monomerer bzw. verbrückter Phthalocyaninatoruthenium(II)-Systeme zu untersuchen*. Im Vordergrund diesbezüglicher Überlegungen stand die prinzipielle Überprüfung des Koordinationsverhaltens solcher Ligandentypen; für die Auswahl von 1,4-

---

* Mit Ausnahme von $PcRu(DMSO)_2$ (21) und PcRu(CO)(DMSO)[142] sind in der Literatur keine $PcRuL_2$-Derivate mit S-Donorliganden beschrieben.

Dithian[190] (dt) und Thianthren (th) als zweizähnige Schwefelliganden waren deshalb weniger die in Kap. 1.5.1. geschilderten geometrischen bzw. elektronischen Kriterien[191,192] als vielmehr die Stabilität und Verfügbarkeit der Verbindungen maßgebend.

Sowohl 1,4-Dithian als auch Thianthren sind bei Raumtemperatur fest, lassen sich jedoch unzersetzt schmelzen. Zur Darstellung der monomeren Bisaddukte $PcRu(dt)_2$ (37) bzw. $PcRu(th)_2$ (38) kann deshalb wie bereits in Kap. 4.3.1. beschrieben in der Schmelze des überschüssigen Liganden gearbeitet werden (dt: 125°C; th: 170°C). Nach beendeter Umsetzung wurden die jeweiligen Reaktionsgemische zur Entfernung des Ligandenüberschusses gründlich mit Ether ausgewaschen. Die als Rückstand verbleibenden pulverförmigen, tiefblauen Monomere 37 bzw. 38 sind in Chloroform mäßig, 38 auch in Benzol löslich.

Die Überprüfung der Stöchiometrie von 37 und 38 kann zunächst anhand der Elementaranalyse erfolgen. Da der axiale Ligand in 37 und 38 ein zusätzliches Heteroatom enthält, ist die Schwefel-Bestimmung ein erstes Kriterium zur Bestätigung des erwarteten Verhältnisses von PcRu zu axialem Ligand.

Sowohl aus der Elementaranalyse als auch aus der TG-Untersuchung von $PcRu(dt)_2$ (37) war zu schließen, daß das mit Ether ausgewaschene Produkt noch zusätzliches, nicht ko-

ordiniertes dt enthält, welches sich durch mehrstündiges Erhitzen der Probe im Hochvakuum auf 190°C entfernen läßt.

Die ^{1}H-NMR-Spektroskopie als bislang stets anwendbare Methode zur strukturellen Charakterisierung von $PcRuL_2$-Derivaten liefert im Fall von $PcRu(dt)_2$ (37) nur beschränkte Informationen, da 37 offensichtlich in Lösung stark dissoziiert (das ^{1}H-NMR-Spektrum der zwar intensiv blau gefärbten Lösung von 37 zeigt als einziges Signal das Singulett der Protonen des freien Liganden bei 2.88 ppm). Erst durch Zusatz von überschüssigem 1,4-Dithian läßt sich die Dissoziation soweit zurückdrängen, daß die charakteristischen Tieffeld-Multipletts der Phthalocyaninprotonen mit Zentren um 9.22 bzw. 7.96 ppm (bei entsprechend hoher Verstärkung) sichtbar werden; eine Zuordnung von Resonanzen des axial koordinierten Liganden ist aus Intensitätsgründen nicht möglich. Die chemische Verschiebung der Pc-Multipletts liegt im für bisaxial substituierte Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe typischen Bereich und bestätigt somit den Diamagnetismus von 37.

Wenngleich $PcRu(th)_2$ (38) in Lösung ebenfalls eine gewisse Tendenz zur Abspaltung des axialen Liganden zeigt, läßt sich doch ohne Zusatz von Thianthren ein ^{1}H-NMR-Spektrum aufnehmen, das im Sinn der in Abb. 60 vorgeschlagenen Struktur interpretierbar ist.

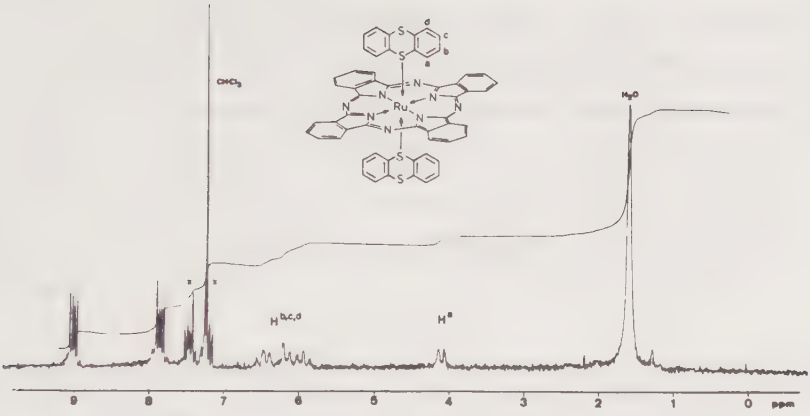


Abb. 60: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(th)_2$ (38), X = freier Ligand.

Die Zuordnung von H^a erfolgt entsprechend der abstandsabhängigen Hochfeldverschiebung dieses Signals (δ = 4.07 ppm); aufgrund der insgesamt geringen Konzentration erscheint lediglich die o-Kopplung aufgelöst ($J_{ab} \simeq 7$ Hz). Die Resonanzen der Protonen $H^{b,c,d}$ zwischen 6.5 und 5.9 ppm lassen sich wegen der unzureichenden Auflösung nicht einzeln interpretieren, jedoch stimmt das Integrationsverhältnis sowohl zwischen den Signalgruppen der Protonen des axial koordinierten Liganden (H^a:$H^{b,c,d}$ = 1:3) als auch der Summe der Ligandenprotonen zu den aromatischen Pc-Protonen (H^L:H^{Pc} = 1:1) mit dem erwarteten Wert überein.

Auch die thermische Analyse von $PcRu(dt)_2$ (37) und $PcRu(th)_2$ (38) bestätigt die Monomer-Stöchiometrie beider Verbindungen.

Im TG/DTG/DTA-Experiment erfolgt die Abspaltung des axialen Liganden bei 37 in zwei getrennten Stufen (Abb. 61). Der zwischen 260°C und 330°C beobachtete Masseverlust, der von einem endothermen DTA-Signal begleitet ist, entspricht im

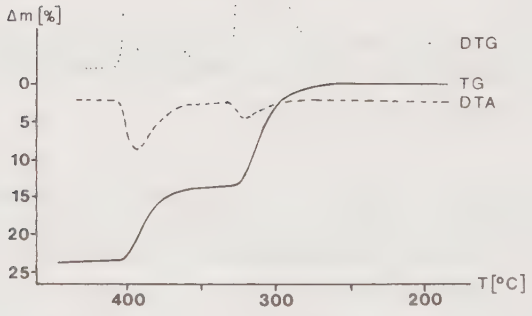


Abb. 61: Simultane TG/DTG/DTA von $PcRu(dt)_2$ (37).

Rahmen der Ablesegenauigkeit exakt der Abspaltung eines Moleküls 1,4-Dithian (gef.: 13.9 %; ber.: 14.1 %). Wie aus der DTG-Kurve ersichtlich schließt sich die zweite Abspaltungsstufe direkt an die erste an. Das zugehörige endotherme Maximum der DTA-Kurve liegt bei 390°C; die gesamte Abspaltung ist bei 410°C beendet. Der für die Abspaltung eines zweiten Moleküls 1,4-Dithian zu geringe Masseverlust

dieser Stufe (gef.: 10.0 %; ber.: 14.1 %) kann einer thermischen Zersetzung des bei knapp 400°C freigesetzten axialen Liganden zugeschrieben werden. Für die Anwesenheit von nicht flüchtigen Zersetzungsprodukten des Schwefelliganden im TG-Rückstand von 37, die sich jedoch im IR-Spektrum nicht zu erkennen geben*, spricht auch die Elementaranalyse, derzufolge der Rückstand ca. 3 % Schwefel enthält.

Bei $PcRu(th)_2$ (38) erfolgt der gesamte Masseverlust in einer Stufe zwischen 250°C und 380°C (Abb. 62), jedoch deuten die Extrema sowohl der DTG- als auch der DTA-Kurve (T_{max} = 330°C, 340°C) auf zwei kurz nacheinander erfolgende Bindungsbrüche hin. Die geringe Differenz der Gesamtabspaltung zum berechneten Wert (gef.: 39.6 %; ber.: 41.4 %) läßt sich wiederum durch eine teilweise thermische Zersetzung des Liganden erklären, da der IR-spektroskopisch als PcRu identifizierte TG-Rückstand lt. Elementaranalyse noch ca. 1.5 % Schwefel enthält.

Im Vergleich zum Bis(DMSO)addukt 21 weisen die Monomere 37 und 38 ähnliche thermische Stabilität auf; bei allen drei Systemen erfolgt die Abspaltung (zumindest eines) der beiden axial koordinierten Schwefelliganden im Temperaturbereich um 330°C.

---

* Das IR-Spektrum des TG-Rückstands (Endtemperatur ca. 450°C) ist mit dem von PcRu identisch.

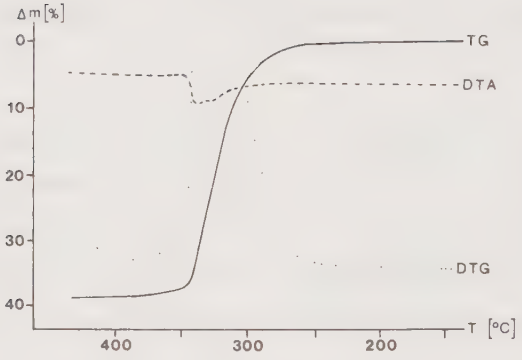


Abb. 62: Simultane TG/DTG/DTA von $PcRu(th)_2$ (38).

Zur Synthese von 1:1-Koordinationskomplexen mit dt bzw. th als Brückenligand kann im Fall von dt auf das TG-Experiment zurückgegriffen werden. Analog der Darstellung von $[PcRu(pyz)]_n$ (27) und $[PcRu(bpy)]_n$ (28) wurde eine geringe Menge (ca. 300 mg) $PcRu(dt)_2$ (37) in der TG-Apparatur unter definierten Bedingungen (Aufheizrate 2 K/min; 20 ml N_2/min) erhitzt. Um nicht in den Temperaturbereich der zweiten Abspaltungsstufe zu gelangen (Abb. 61), wurde der Aufheizvorgang kurz nach Überschreiten des ersten Maximums der DTG-Kurve (ca. 320°C) beendet und diese Temperatur noch etwa

30 min beibehalten. Der nach langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur erhaltene TG-Rückstand besitzt der Elementaranalyse zufolge die erwartete 1:1-Stöchiometrie und kann als $[PcRu(dt)]_n$ (39) formuliert werden. Das violette, pulverförmige 39 ist im Gegensatz zum Ausgangsprodukt 37 in $CHCl_3$ unlöslich; die Löslichkeit in Chlorbenzol ist so gering, daß lediglich ein schwach strukturiertes UV/VIS-Spektrum erhalten werden konnte.

Ein Produkt der Zusammensetzung $[PcRu(th)]_n$ (40) wurde durch Umsetzung von PcRu (16) mit Thianthren im Verhältnis 1:1.1 in Benzol als Lösungsmittel gewonnen. Nach 24stündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde die Lösung zentrifugiert und der Rückstand mit Benzol und Ether ausgewaschen. Die intensiv blaue Färbung des Erstfiltrats deutet auf die Anwesenheit geringer Mengen $PcRu(th)_2$ (38) hin; insgesamt sprechen jedoch keine weiteren Befunde gegen eine vollständige Umsetzung von 16 zu 40. Der TG/DTG/DTA-Messung zufolge enthält der bei 70°C getrocknete, feinkristalline, violette Reaktionsrückstand noch ca. fünf Gewichtsprozent Benzol, das im Temperaturbereich zwischen 100°C und 200°C abgespalten wird*. Die Abspaltung des im Kristallverband eingeschlossenen Benzols läßt sich auch IR-spektroskopisch ver-

---

* Die Abspaltung des als Kristallsolvens enthaltenen Benzols aus $[PcFe(pyz) \cdot 1/2\ C_6H_6]_n$ erfolgt im selben Temperaturbereich[105].

folgen. Das bei 70°C getrocknete Produkt zeigt eine scharfe Bande mittlerer Intensität bei 680 cm^{-1} (out of plane C-H-Schwingung des Benzols; Thianthren zeigt in diesem Bereich keine Absorption), die nach fünfstündigem Erhitzen der Probe im Hochvakuum auf 150°C nicht mehr beobachtet wird; ansonsten sind die Spektren identisch.

Aufgrund des Fehlens von Vergleichsdaten ist eine Interpretation der IR-Spektren von 37-40 (Abb. 63-66) unter strukturellen Gesichtspunkten nicht möglich. In den Spektren der 1,4-Dithian-Koordinationskomplexe 37 bzw. 39 ist neben der Bande um 1420 cm^{-1}, die in allen PcRu-Derivaten auftritt, eine zweite Absorption bei 1410 cm^{-1} zu erkennen, die der CH_2-Deformationsschwingung des axialen Liganden[193] zugeordnet werden kann. Im Vergleich zu 39 treten im Spektrum des Monomers 37 zusätzliche schwache Banden bei 1245, 1202, 1186, 1008 cm^{-1}, eine intensive Absorption bei 900 cm^{-1} sowie zwei Schultern bei 1295 und 1272 cm^{-1} auf. Die Bande um 770 cm^{-1} ist im Monomer schwach aufgespalten und um ca. 10 cm^{-1} zu höherer Energie verschoben. Im Spektrum von $[PcRu(dt)]_n$ (39) wird dagegen eine Aufspaltung der Absorption um 1170 cm^{-1} beobachtet; die out of plane C-H-Schwingung des Phthalocyaninrings tritt im Vergleich zum Monomer 37 wiederum bei deutlich niedrigerer Energie auf (37: 737 cm^{-1}; 39: 722 cm^{-1}).

Die Thianthrenverbindungen 38 bzw. 40 zeigen im Vergleich zu PcRu (16) zusätzliche Banden bei 1445, 1430 sowie

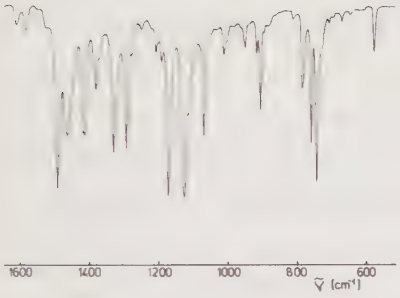


Abb. 63: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(dt)_2$ (37).

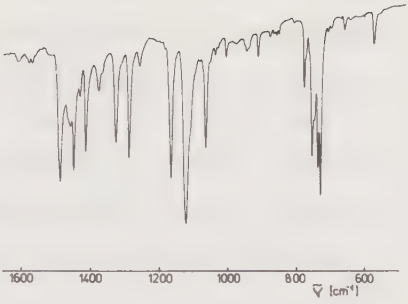


Abb. 64: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(th)_2$ (38).

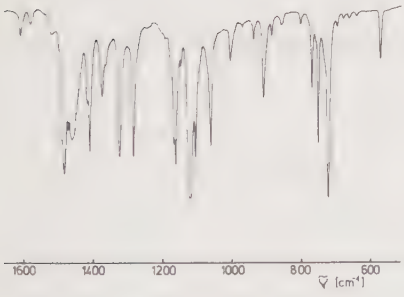


Abb. 65: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcRu(dt)]_n$ (39).

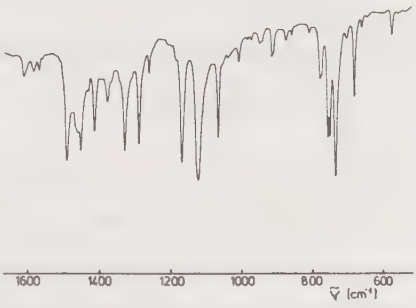


Abb. 66: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcRu(th)]_n$ (40).

1256 cm^{-1}, die auch im Spektrum des freien Liganden auftreten. Deutliche Unterschiede sind zwischen 700 cm^{-1} und 800 cm^{-1} zu verzeichnen, lassen sich jedoch nicht näher interpretieren, da der freie Ligand in diesem Bereich eben-

falls intensive Absorptionen aufweist (out of plane C-H-Schwingung), deren Lage durch die Metallkoordination geringfügig beeinflußt werden kann.

Wenngleich anhand der analytischen Daten zweifelsfrei belegt werden kann, daß 1:1-Koordinationskomplexe mit 1,4-Dithian bzw. Thianthren darstellbar sind, spektroskopische Methoden jedoch aufgrund des Fehlens von Vergleichsdaten keine weiteren Informationen zur strukturellen Charakterisierung von 39 bzw. 40 liefern, bleibt die Formulierung einer Polymerstruktur für diese Verbindungen spekulativ.

4.6. Synthesen zum Tetra-t-butylphthalocyaninato-ruthenium(II)-System

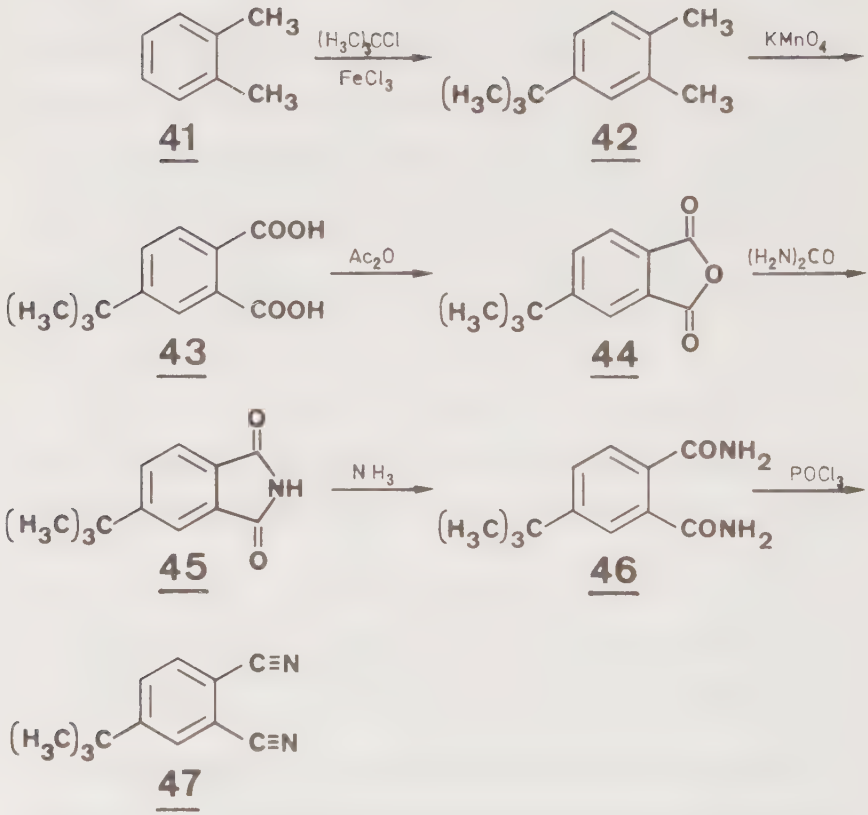
Wenngleich sich die im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten monomeren $PcRuL_2$-Derivate mit einer Ausnahme zumindest ^{1}H-NMR-spektroskopisch ohne Zuhilfenahme von Vergleichsdaten eindeutig identifizieren ließen, entzogen sich die entsprechenden Polymere $[PcRuL]_n$ aufgrund ihrer Unlöslichkeit einer eingehenderen Charakterisierung. Wie bereits in Kap. 2.3. erwähnt, läßt sich die Löslichkeit von Phthalocyaninatometallderivaten durch periphere Substitution des Ringsystems insbesondere mit raumerfüllenden Gruppen deutlich steigern; beispielsweise konnten durch Einführung von vier t-Butylresten in die Peripherie des Phthalocyaninrings gut lösliche Polymere des Typs $[R_4PcMX]_n$ ($X = C_2^{2-}, O^{2-}$)

mit Metallen der 4. Hauptgruppe dargestellt werden[94,99b]. Die analog substituierten Phthalocyaninatoübergangsmetallkomplexe $(t\text{-bu})_4PcCo$ bzw. $(t\text{-bu})_4PcFe$ sind ebenfalls gut löslich, jedoch zeichnet sich besonders das letztgenannte System durch eine gewisse Oxidationsanfälligkeit aus[110]. Da schon die peripher nicht substituierten $PcFeL_2$-Derivate im Unterschied zu den entsprechenden $PcRuL_2$-Komplexen in Lösung oxidationsempfindlich sind, kann vermutet werden, daß auch $(t\text{-bu})_4PcRuL_2$-Verbindungen in Lösung eine höhere Oxidationsstabilität aufweisen als das $(t\text{-bu})_4PcFe$-System.

Entsprechend substituierte Phthalocyaninatoruthenium(II)-Derivate wurden in der Literatur noch nicht beschrieben; zum Abschluß der präparativen Arbeiten sollte deshalb geprüft werden, ob $(t\text{-bu})_4PcRuL_2$-Addukte prinzipiell zugänglich sind.

Die Darstellung peripher substituierter Phthalocyaninatometallkomplexe gelingt allgemein durch Zyklisierung entsprechend substituierter Derivate der in Schema 1 (S. 38) aufgeführten Ausgangsverbindungen; beispielsweise können $(t\text{-bu})_4PcCo$ und $(t\text{-bu})_4PcFe$ ausgehend von 4-t-Butylphthalodinitril (47) durch Umsetzung mit $CoCl_2$ bzw. $Fe(CO)_5$ in siedendem Ethylenglykol synthetisiert werden[110]. 47 ist über eine im Arbeitskreis optimierte[111,121a] sechsstufige Reaktionsfolge[133] zugänglich (Schema 2). o-Xylol (41) wird durch Friedel-Crafts-Alkylierung mit t-Butylchlorid in 1,2-Dimethyl-4-t-butylbenzol (42) überführt, das mit

Schema 2



$KMnO_4$ in Pyridin/H_2O zur 4-t-Butylphthalsäure (43) oxidiert wird. Das entsprechende Anhydrid 44 wird quantitativ durch Erhitzen von 43 in überschüssigem Acetanhydrid und nachfolgende Destillation erhalten. Durch Umsetzung von 44 mit

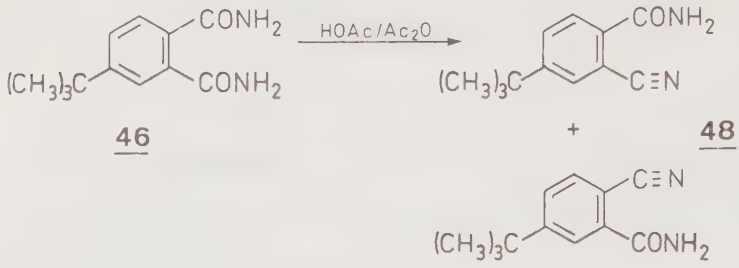
Harnstoff bei 170°C entsteht 4-t-Butylphthalimid (45), das in konzentriertem wäßrigem Ammoniak innerhalb 24 h in das Diamid 46 übergeht. 46 wird schließlich mit Phosphoroxychlorid in Pyridin zum o-Dinitril 47 dehydratisiert; die Gesamtausbeute 41-47 beträgt ca. 50 %.

In Analogie zur Darstellung der entsprechenden Phthalocyaninatocobalt- bzw. -eisenkomplexe wurde $RuCl_3 \cdot xH_2O$ mit einem 1.5fachen Überschuß von 47 in Ethylenglykol 5 h auf 190°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch abgesaugt, mit Methanol ausgewaschen und getrocknet. Das völlig unstrukturierte IR-Spektrum des so isolierten schwarzen Rohprodukts deutete ebenso wie dessen Farbe darauf hin, daß keine Umsetzung zu einem Phthalocyaninderivat stattgefunden hatte, weshalb auf weitere Reinigungsoperationen verzichtet wurde.

Unter Berücksichtigung der bei der Darstellung des peripher unsubstituierten PcRu (16) mit o-Cyanobenzamid (11) als Ausgangsprodukt gewonnenen Erfahrungen (Kap. 4.2.) erschien dagegen eine Synthese über das noch nicht beschriebene, entsprechend substituierte o-Cyanobenzamid erfolgversprechender. 11 wird ausgehend von Phthalsäurediamid (19) durch Erhitzen in Essigsäure/Acetanhydrid erhalten (Gl. (8), S. 52); mit der Übertragung dieser Reaktionsbedingungen auf das 19 analoge t-butylsubstituierte Diamid 46 könnte demzufolge ein Zugang zum 4(5)-t-Butyl-o-cyanobenzamid (48) erschlossen werden. Die mögliche Bildung eines Isomerenge-

mischs 48 bei der Dehydratisierung einer Amidfunktion von 46 ist nicht weiter störend, da bei der anschließenden Zyklisierung zum Tetra-t-butylphthalocyaninsystem z.B.

(13):



46 48

auch mit 47 als Ausgangsverbindung prinzipiell vier stellungsisomere Produkte entstehen können[121a,122] (s.u.).

In Analogie zur Darstellung von 11 aus 19[137a] wurde 46 in einem Gemisch aus Essigsäure und Acetanhydrid 1 h auf 120°C erhitzt. Anders als bei der Synthese von 11 fällt aufgrund der deutlich gesteigerten Löslichkeit t-butylsubstituierter Produkte beim langsamen Abkühlen der orangeroten Reaktionslösung kein Niederschlag 48 aus. Auch nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt lediglich ein zähflüssiges Öl, aus dem nach Zugabe von Wasser ein blaßgelber Niederschlag ausfällt. Das abgesaugte Festprodukt schmilzt bei ca. 120°C; der deutlich wahrnehmbare Geruch der geschmolzenen Substanz nach Essigsäure zeigt, daß beim Ausfällen mit Wasser Lösungsmitteleinschlüsse nicht zu vermeiden sind. Zur Umgehung dieser Schwierigkeit wurde

das Öl mit Toluol versetzt; aus dieser Lösung sollten sich die restlichen Mengen Essigsäure/Acetanhydrid durch Ausschütteln mit Wasser entfernen lassen, während das gewünschte Produkt in der organischen Phase verbleibt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigungsoperation fällt schließlich aus der organischen Phase ein farbloser Niederschlag aus, der aus Toluol umkristallisiert werden kann. Die so erhaltenen nadelförmigen Kristalle wurden IR-, ^{1}H-NMR- sowie massenspektroskopisch eindeutig als 4(5)-t-Butyl-o-cyanobenzamid (48) identifiziert, gleichzeitig konnte dünnschichtchromatographisch durch Vergleich mit authentischen Proben von 45, 46 und 47 sichergestellt werden, daß das durch Umkristallisieren gereinigte Produkt 48 keine der genannten Verbindungen als Verunreinigungen enthält. Die insgesamt geringe Ausbeute (knapp 20 %) ist auf die gleichzeitige Bildung von 4-t-Butylphthalimid (45) unter den Reaktionsbedingungen zurückzuführen*, das beim Ausschütteln fast quantitativ in die Wasserphase überführt wird und dort in Form feiner Nadeln auskristallisiert (die Identifizierung dieses Nebenprodukts erfolgte IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopisch sowie dünnschichtchromatographisch).

Im IR-Spektrum von 48 (Abb. 67) erscheint die C≡N-Valenzschwingung als scharfe Bande bei 2225 cm^{-1}; die Absorptionen

---

* Auch bei der Darstellung des unsubstituierten o-Cyanobenzamids (11) entstehen als Nebenprodukt größere Mengen Phthalimid (10)[137a].

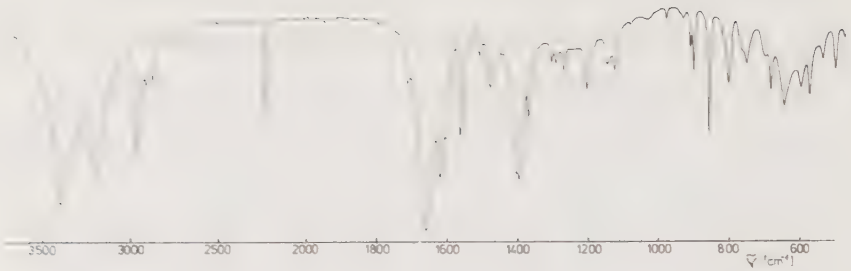


Abb. 67: IR-Spektrum (KBr) von 4(5)-t-Butyl-o-cyanobenzamid (48).

der N-H-Valenzschwingung der $CONH_2$-Gruppe liegen bei 3390 cm^{-1} und 3195 cm^{-1}. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 48 (Abb. 68) zeigt ein Singulett bei 1.32 ppm, das den neun Protonen

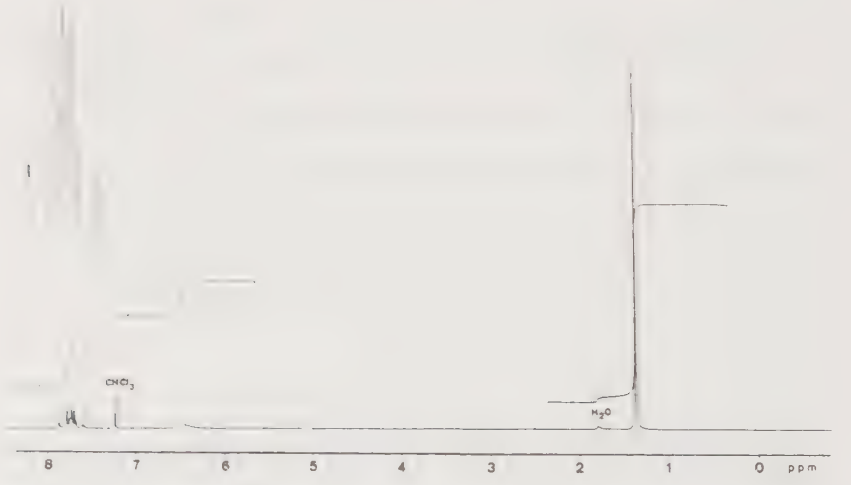


Abb. 68: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von 4(5)-t-Butyl-o-cyanobenzamid (48).

der t-Butylgruppe zuzuordnen ist. Die drei aromatischen Protonen erscheinen als Multiplett zwischen 7.88 und 7.59 ppm; das breite Signal um 6.42 ppm, das in Aceton-D_6 nicht beobachtet wird, stammt von den beiden Protonen der Amidgruppe. Im Massenspektrum von 48 wird der M^+-Peak (m/e = 202) mit einer relativen Intensität von 25 % detektiert; Basispeak ist das nach Abspaltung einer CH_3-Gruppe verbleibende Bruchstück (m/e = 187).

Analog zur Darstellung von PcRu (16) aus o-Cyanobenzamid (11) wurde auch das t-butylsubstituierte Derivat 48 mit $RuCl_3 \cdot xH_2O$ in Naphthalin als Lösungsmittel bei Temperaturen um 290°C umgesetzt. Das nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhaltene blauschwarze Reaktionsprodukt ist in Aceton, Chloroform, Methylenchlorid, Toluol und auch in Essigsäure nahezu rückstandsfrei löslich; anders als bei den peripher unsubstituierten Systemen lassen sich Verunreinigungen und auch Naphthalin deshalb nicht durch Soxhlet-Extraktion oder Auswaschen entfernen. Dünnschichtchromatographischen Untersuchungen zufolge (Al_2O_3; Laufmittel: Aceton, $CHCl_3$, CH_2Cl_2) enthält das Rohprodukt neben einer mit der Laufmittelfront wandernden tiefblauen Verbindung und Naphthalin (R_f-Wert ca. 0.7-0.9) noch verschiedene farblose Verunreinigungen mit deutlich kleineren R_f-Werten, die sich durch Säulenchromatographie (Al_2O_3; $CHCl_3$) abtrennen lassen; Naphthalin kann entweder mit Petrolether 60/90 eluiert oder auch im Stickstoffstrom bei erhöhter Temperatur absublimiert werden. Das so vorbehandelte tiefblaue Produkt

läuft auf der DC-Platte als einheitlicher Substanzfleck.

Zwar zeigt das FD-Massenspektrum der Verbindung den für $(t\text{-bu})_4PcRu$ erwarteten M^+-Peak (m/e = 838), jedoch deuten intensive Banden im IR-Spektrum um 3380 cm^{-1} bzw. 1750 cm^{-1}, die weder nach wiederholter SC noch nach Auskochen des Produkts mit NaOH bzw. HCl völlig verschwinden, auf weitere (eventuell koordinativ gebundene) Verunreinigungen hin*. Nachdem auch das ^1H-NMR-Spektrum nicht eindeutig im Sinn einer — möglicherweise auch bisaxial koordinierten — $(t\text{-bu})_4PcRu$-Spezies interpretierbar war, wurde auf weitere Reinigungsoperationen verzichtet. Vorteilhafter erschien stattdessen ein Aufarbeitungsverfahren, nach dem der Metallmakrozyklus zunächst als definiertes Bisaddukt $(t\text{-bu})_4PcRuL_2$ isoliert und erst anschließend chromatographisch gereinigt wird. Zu diesem Zweck wurde der nach Absublimieren von Naphthalin verbleibende Reaktionsrückstand in überschüssigem Pyridin unter Rückfluß erhitzt und die tiefblaue Lösung zur Abtrennung (geringer Mengen) unlöslicher Produkte filtriert. Durch Zugabe von ca. 20 Vol.-% Wasser zu dieser Lösung kann das Pyridinaddukt ausgefällt werden, während Verunreinigungen, die z.B. durch oxidative Zersetzung des Metallmakrozyklus entstehen, größtenteils gelöst bleiben[111].

---

* $(t\text{-bu})_4PcH_2$ als mögliche Verunreinigung kann durch Vergleich mit dem IR-Spektrum einer authentischen Probe des metallfreien Systems sicher ausgeschlossen werden.

Lt. IR-Spektrum und DC enthält das mit H_2O gefällte Produkt 4-t-Butylphthalimid (45) als Verunreinigung; nach SC an Al_2O_3 mit $CHCl_3$ als Elutionsmittel wurde schließlich eine violett glänzende, amorphe Festsubstanz isoliert, die ^{1}H-NMR-spektroskopisch eindeutig als das erwartete Bis(pyridin)addukt $(t\text{-bu})_4PcRu(py)_2$ (49) identifiziert werden konnte (s.u.). 49 ist in Aceton, Chloroform, Methylenchlorid, Benzol und Toluol gut, in Ether,THF, CCl_4, Chlorbenzol mäßig, und in geringem Umfang auch in n-Hexan löslich, zeigt jedoch keine Löslichkeit in Methanol und Ethanol.

Das äußerst bandenreiche IR-Spektrum von 49 (Abb. 69) unterscheidet sich deutlich von den Spektren der peripher nicht substituierten $PcRuL_2$-Derivate, weist jedoch Gemeinsamkeiten mit den Spektren anderer Tetra-t-butylphthalocyaninatometallderivate[111,121a] auf; die für das $(t\text{-bu})_4$-

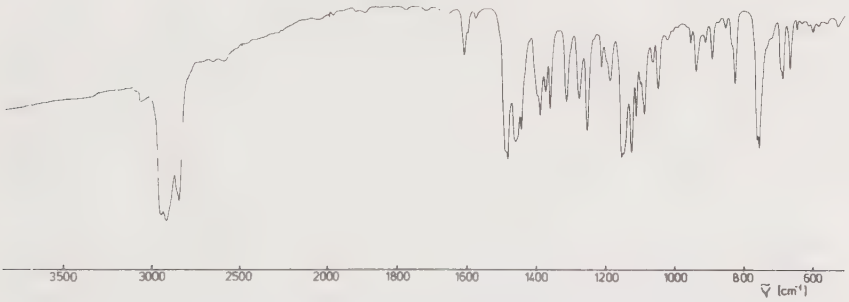


Abb. 69: IR-Spektrum (Nujol) von $(t\text{-bu})_4PcRu(py)_2$ (49).

substituierte Phthalocyaninsystem charakteristischen Gerüstschwingungen der t-Butylgruppe erscheinen ebenfalls als Banden mittlerer Intensität bei 1255 bzw. 1280 cm^{-1}.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 49 (Abb. 70) lassen sich zunächst die hochfeldverschobenen Signale der Protonen des axial

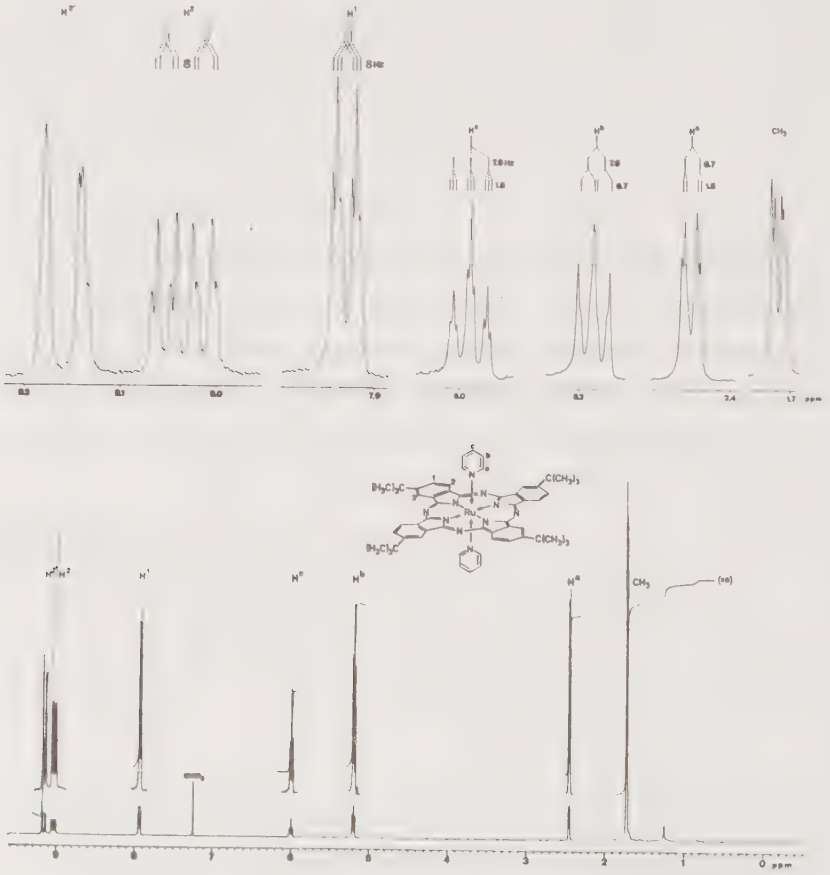


Abb. 70: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz; $CDCl_3$) von $(t\text{-bu})_4PcRu(py)_2$ (49).

koordinierten Liganden anhand der abstandsabhängigen Hochfeldverschiebung, des Aufspaltungsmusters sowie der relativen Integration eindeutig zuordnen (H^a: 2.44; H^b: 5.18; H^c: 5.99 ppm). Der Vergleich mit den entsprechenden Werten für $PcRu(py)_2$ (20) (H^a: 2.47; H^b: 5.47; H^c: 6.06 ppm)[141] zeigt, daß die periphere Substitution keinen wesentlichen Einfluß auf die vom Ringstrom des makrozyklischen Systems abhängigen Verschiebungsinkremente zu höherem Feld nimmt. Wie schon für $PcRu(pdz)_2$ (25) und $PcRu(pym)_2$ (26) beobachtet (Tab. 2, S. 77) vergrößert sich die ortho-Kopplung J_{ab} im axial koordinierten Liganden um ca. 1 Hz, während J_{bc} unbeeinflußt bleibt (Daten des freien Liganden: J_{ab} = 5.5 Hz; J_{bc} = 7.6 Hz)[151]. Die Aufspaltung der Signale der Protonen des makrozyklischen Systems zeigt deutlich, daß auch bei der Zyklisierung von 48 zu 49 ein Gemisch aus (maximal vier) stellungsisomeren Produkten (Abb. 71) entsteht, die chromatographisch nicht getrennt werden können[121a]. Aus sterischen Gründen sollte $2,9,16,23\text{-}(t\text{-}bu)_4PcRu(py)_2$ (49a) bevorzugt gebildet werden, jedoch lassen sich aus den NMR-Daten keine Informationen über die tatsächliche Zusammensetzung des Isomerengemischs 49 ableiten, da die Isomere 49a-d insgesamt acht bezüglich ihrer Umgebung nichtäquivalente Isoindoleinheiten enthalten (a: 1; b: 1; c: 2; d: 4), für deren Protonen zumindest geringfügig unterschiedliche chemische Verschiebungen zu erwarten sind. Für die Protonen der t-Butylgruppe werden zwischen 1.72 und 1.71 ppm vier Signale aufgelöst; im Vergleich zu den entsprechend

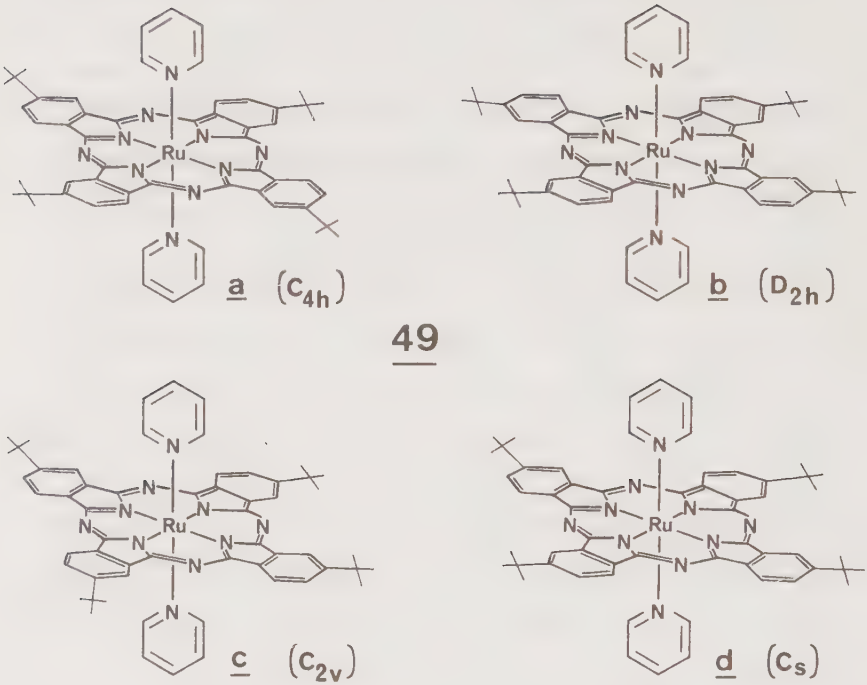


Abb. 71: Mögliche Stellungsisomere von $(t\text{-bu})_4PcRu(py)_2$ (49).

substituierten Sechsringderivaten 44-48 bewirkt der Ringstromeffekt des Phthalocyaninsystems somit eine Tieffeldverschiebung der Resonanz des peripheren Substituenten um ca. 0.4 ppm. Die Signale der aromatischen Protonen H^1, H^2 und $H^{2'}$ liegen im für $PcRuL_2$-Komplexe typischen Bereich um 9.1 bzw. 7.9 ppm. Für H^1 bzw. H^2 werden drei bzw. vier

Dubletts unterschiedlicher Intensität mit Zentren um 7.93 bzw. zwischen 9.06 und 9.01 ppm aufgelöst; die Resonanzen von $H^{2'}$ erscheinen als Singuletts zwischen 9.18 und 9.13 ppm*. Das Signal um 1.25 ppm stammt möglicherweise von als Verunreinigung enthaltenem 4-t-Butylphthalimid (45).

Aufgrund der guten Löslichkeit in $CDCl_3$ konnte von 49 auch ein ^{13}C-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Da ^{13}C-NMR-Daten von Tetra-t-butylphthalocyaninatometallderivaten noch nicht beschrieben wurden, war eine Zuordnung der 12 im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum beobachteten, z.T. geringfügig aufgespaltenen Signale (Isomerengemisch!) ohne weitere experimentelle Information nicht möglich. Mit Hilfe des J-modulierten Spinecho-Experiments lassen sich die Signale der quartären Kohlenstoffatome $C^{1'}$, C^3, $C^{3'}$, C^4, $^{4'}$ von denen der tertiären C-Atome C^1, C^2, $C^{2'}$, C^a, C^b, C^c separieren (Abb. 72).

Die endgültige Zuordnung C^1-$C^{3'}$ erfolgte anhand der Substituenteninkremente der t-Butylgruppe[195] unter Zugrundelegung der mittleren chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C^1-C^4 peripher nicht substituierter $PcRuL_2$-Komplexe (Tab. 5, S. 109). Den nach der Inkrementmethode berechneten Werten (C^1: 127.8 - 3.4 = 124.4; $C^{1'}$: 127.8 +

---

* Dieselbe Aufspaltung und Intensitätsverteilung der Signale des makrozyklischen Liganden wird auch für $Na[(t\text{-}bu)_4PcCo(CN)_2]$ beobachtet[194].

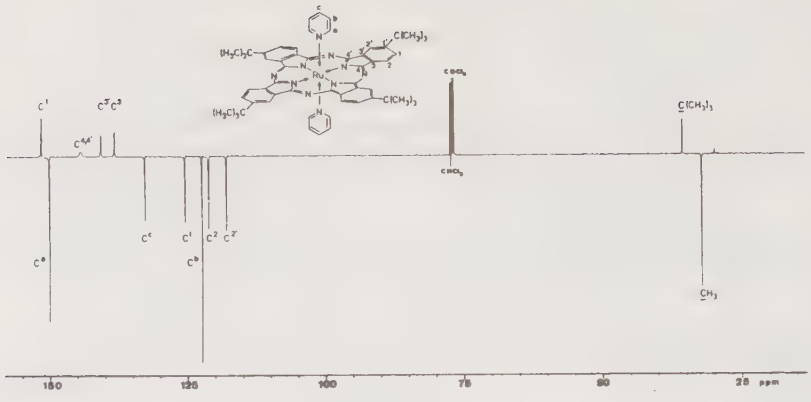


Abb. 72: J-moduliertes Spinecho-^{13}C-NMR-Spektrum (100.6 MHz; $CDCl_3$) von $(t\text{-bu})_4PcRu(py)_2$ (49).

22.1 = 149.9; C^2: 121.5 - 0.4 = 121.1; $C^{2'}$: 121.5 - 3.4 = 118.1; C^3: 140.5 - 3.1 = 137.4; $C^{3'}$: 140.5 - 0.4 = 140.1 ppm) lassen sich bei einer maximalen Differenz von 1.5 ppm entsprechende Signale im Spektrum zuordnen (beobachtete Signallagen: C^1: 125.4; $C^{1'}$: 151.4; C^2: 121.1; $C^{2'}$: 117.9; C^3: 138.1; $C^{3'}$: 140.6 ppm). Das noch verbleibende quartäre, breite Signal um 144.3 ppm kann den Atomen C^4, $C^{4'}$ zugeordnet werden (C^4 in $PcRuL_2$-Komplexen: 143.6-144.0 ppm). Entsprechend lassen sich die Signale des axial koordinierten Pyridinliganden (C^a: 150.0; C^b: 122.3; C^c: 132.7 ppm) durch Vergleich mit den Daten des freien Liganden[151] interpretieren.

Im Massenspektrum von 49 erscheint der nach Abspaltung der beiden axialen Liganden erwartete $[(t\text{-bu})_4PcRu]^+$-Peak (m/e = 838) als massenhöchster Peak mit einer relativen Intensität von 10 %; intensitätsschwächere Signale bei m/e = 823, 808, 793, 778 sind der Abspaltung von insgesamt vier Methylgruppen aus den peripheren Substituenten von 49 zuzuschreiben. Auch unter den schonenden Bedingungen der FD-Technik konnte kein $[(t\text{-bu})_4PcRu(py)_2]^+$-Peak detektiert werden (vgl. Kap. 4.3.2.4.); als einziges Signal erscheint wiederum das des $(t\text{-bu})_4$-Rumpfphthalocyanins (m/e = 838).

Wie schon für die entsprechenden peripher substituierten Phthalocyaninatocobalt- und -eisenderivate beobachtet[110], äußert sich der elektronische Einfluß der t-Butylgruppe auf das makrozyklische System in einer geringfügigen langwelligen Verschiebung der Q-Bande; im UV/VIS-Spektrum von 49 erscheint das Maximum dieser Absorption gegenüber dem unsubstituierten $PcRu(py)_2$ (20) ebenfalls bathochrom verschoben (49: ($CHCl_3$): 631 nm; 20 (CH_2Cl_2): 622 nm[142]), während die Soret-Bande unverändert bleibt.

Im Gegensatz zu den entsprechenden $(t\text{-bu})_4$-substituierten Phthalocyaninatocobalt- und -eisenverbindungen zeigt 49 in Lösung keine merkliche Tendenz zur oxidativen Zersetzung; von einer ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen bereiteten $CDCl_3$-Lösung wurde selbst nach mehrwöchigem Stehen ein im Vergleich zur frisch bereiteten Probe unverändertes NMR-Spektrum erhalten.

Bedingt durch die vergleichsweise geringe zur Verfügung stehende Substanzmenge konnte die thermische Stabilität von 49 nicht im TG/DTG/DTA-Experiment überprüft werden; als qualitativer Anhaltspunkt für die thermische Beständigkeit von 49 sei jedoch vermerkt, daß das ^{1}H-NMR-Spektrum einer mehrere Stunden im Hochvakuum auf 150°C erhitzten Probe keine erkennbaren Veränderungen aufweist (zum Vergleich: $(t\text{-bu})_4PcFe(py)_2$ zersetzt sich unter Abspaltung beider axialer Liganden im Temperaturbereich zwischen 90°C und 230°C)[110].

5. LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war neben der Darstellung monomerer und polymerer Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe die Bestimmung ihrer spezifischen elektrischen Gleichstromdunkelleitfähigkeit. Den in Kap. 1.5. entwickelten Modellvorstellungen zufolge sollten eindimensional über konjugationsfähige Brückenliganden polymerisierte $[PcRuL]_n$-Komplexe höhere Leitfähigkeiten aufweisen als die entsprechenden bisaxial koordinierten Monomere $PcRuL_2$. Da alle neu dargestellten Phthalocyaninatoruthenium(II)-Derivate in Form feinkristalliner bis amorpher Pulver erhalten wurden, deren Leitfähigkeit von extrinsischen Parametern wie Korngröße, Korngrenzenwiderständen, geringen Verunreinigungen im zu untersuchenden Material, sowie möglicherweise an der großen Oberfläche der Pulver adsorbierten Gasen dominiert werden kann (vgl. Kap. 1.4.), sei betont, daß die im folgenden beschriebenen Leitfähigkeitsmessungen eher orientierenden Charakter besitzen. Unter der vereinfachenden Annahme, daß das Ausmaß der extrinsischen Einflüsse (insbesondere durch adsorbierten Sauerstoff, der als "Dotierungsmittel" wirken kann) den Darstellungs- und Meßbedingungen zufolge für monomere wie polymere Systeme gleich abzuschätzen ist, ist eine vergleichende Wertung einzelner Meßdaten zumindest dann sinnvoll, wenn die beobachteten Unterschiede signifikant außerhalb der präparativ bzw. apparativ bedingten Fehlergrenzen liegen (s.u.).

5.1. Meßmethodik

Die Untersuchung physikalischer Transporteigenschaften mikrokristalliner bzw. amorpher Substanzen erfolgt üblicherweise an aus feinpulvrigem Material hergestellten tabletten- oder stäbchenförmigen Preßkörpern, die ab ca. $3 \cdot 10^7$ Pa (0.3 kbar) keine Abhängigkeit der elektrischen Werte vom Preßdruck mehr aufweisen[41]. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit kann zwar an unter entsprechend hohen Drücken ($8\text{-}10 \cdot 10^8$ Pa ≙ 8-10 kbar) hergestellten stabilen Formkörpern auch in drucklosem Zustand vorgenommen werden; prinzipiell kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß bei der Druckentlastung innerhalb des Preßlings mikroskopische Defekte entstehen (Kontaktwiderstände), die einen höheren Gesamtwiderstand der Probe vortäuschen. Um sicherzustellen, daß das Meßergebnis nicht durch derartige Störungen verfälscht wird, erfolgt die Leitfähigkeitsmessung zweckmäßigerweise unter definiertem, konstantem Druck (10^8 Pa ≙ 1 kbar)[196].

Proben mit vergleichsweise geringer Leitfähigkeit ($\sigma_{RT} = 10^{-6}$ S cm^{-1}) lassen sich mit hinreichender Genauigkeit in einer Zweikontakt-Meßzelle vermessen, bei der die beiden Preßstempel gleichzeitig als Elektroden fungieren[197]. Eine neu entwickelte Zelle mit hartvergoldeten Edelstahlstempeln (Ø 7 mm) gestattet bei geringem Substanzbedarf (40-80 mg) die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit an 0.7-1.5 mm dicken, tablettenförmigen Preßlingen nach

der Beziehung

$$\sigma_{RT} = \frac{d \cdot I}{F \cdot U} \quad [S\ cm^{-1}]$$

F...Fläche des Preßlings [cm^{-2}]
d...Dicke des Preßlings [cm]
U...angelegte Spannung [V]
I...gemessene Stromstärke [A]

Hierzu wird eine variable Gleichspannung an die Stahlstempel angelegt und die vom Widerstand der Substanz abhängige Stromstärke mit einem hochempfindlichen Ampèremeter gemessen; die Dicke des Preßlings wird nach erfolgter Messung bestimmt.

Während mit der Zweikontakt-Meßtechnik neben dem eigentlichen Widerstand der zu vermessenden Probe auch die Übergangswiderstände zwischen Elektroden und Preßling erfaßt werden, diese Methode also nur dann anwendbar ist, wenn die Elektroden-Kontaktwiderstände deutlich geringer sind als der Probenwiderstand, ist das Vierkontakt-Meßprinzip nach VAN DER PAUW[198] Methode der Wahl zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit besser leitender Proben ($\sigma_{RT} \geq 10^{-7}$ S cm^{-1}). Bei dieser Meßmethodik werden vier Kontakte in quadratischer Anordnung auf der Oberfläche des Pulverpreßlings angebracht (Abb. 73). Über zwei benachbarte Elektrodenkontakte wird ein konstanter Strom in den Preßling eingespeist; an den beiden weiteren Kontakten wird der Spannungsabfall am stromdurchflossenen Preßling abgegriffen. Da die Spannungsmessung hierbei stromlos erfolgt,

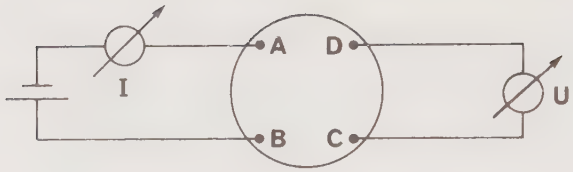


Abb. 73: Schaltskizze zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit nach VAN DER PAUW. A,B,C,D...Goldelektroden (die vier Kontakte können über einen Meßstellenumschalter zyklisch vertauscht werden).

spielen Elektrodenkontaktwiderstände keine Rolle.
Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt nach der Beziehung

$$\sigma = \frac{\ln 2 \cdot I_{AB}}{\pi \cdot d \cdot U_{CD}} \quad [S\ cm^{-1}]$$

d..... Dicke des Preßlings [cm]
I_{AB}... Konstantstrom durch die Elektroden A und B
U_{CD}... Spannungsabfall zwischen den Elektroden C und D

In Zusammenarbeit mit O. SCHNEIDER und K. SELIG wurde zunächst eine entsprechende Vierkontakt-Meßzelle zur Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur entwickelt[199].

Das zentrale Bauteil dieser Meßzelle ist ein Stempel aus gesintertem Aluminiumoxid[200] (Abb. 74).

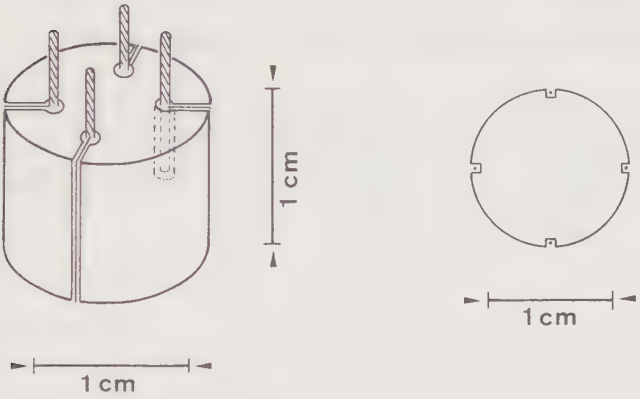


Abb. 74: a) Seitenansicht b) Aufsicht auf die Unterseite des Al_2O_3-Stempels.

In den Al_2O_3-Stempel sind entlang der zylindrischen Außenfläche von oben nach unten vier Kanäle eingefräßt, die jeweils um 90° zueinander versetzt sind. In diese Kanäle sind Golddrähte von 0.25 mm Durchmesser mit Polyesterharz eingeklebt, die die vier Elektroden A-D bilden. Die weitere Ableitung der vier Meßelektroden erfolgt an der Oberseite des Stempels über isolierte Steckkontakte.

5.2. Meßergebnisse

Die nach den im vorstehenden Kapitel beschriebenen Meßverfahren bestimmten Leitfähigkeiten von Phthalocyaninatoruthenium(II)-Derivaten sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Tab. 9: Spezifische elektrische Gleichstromdunkelleitfähigkeit monomerer und polymerer Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe[a].

$PcRu(pyz)_2$	(22)	$2\cdot10^{-11}$ b)	$[PcRu(pyz)]_n$	(27)	$1\cdot10^{-7}$ b,c)
$PcRu(bpy)_2$	(24)	$1\cdot10^{-11}$ b)	$[PcRu(bpy)]_n$	(28)	$2\cdot10^{-8}$ b)
$PcRu(phNC)_2$	(32)	$3\cdot10^{-11}$ b)	$[PcRu(p\text{-}dib)]_n$	(35)	$2\cdot10^{-6}$ c)
			$[PcRu(m\text{-}dib)]_n$	(36)	$5\cdot10^{-7}$ c)
$PcRu(dt)_2$	(37)	$5\cdot10^{-11}$ b)	$[PcRu(dt)]_n$	(39)	$2\cdot10^{-8}$ b)
$PcRu(th)_2$	(38)	$1\cdot10^{-7}$ b)	$[PcRu(th)]_n$	(40)	$7\cdot10^{-6}$ c)

a) σ_{RT} in S cm^{-1}, gemessen an gepreßten Pulvern; Meßdruck 10^8 Pa

b) Zweikontakt-Methode

c) Vierkontakt-Methode.

Die an verschiedenen Tabletten variabler Dicke aus demselben Reaktionsansatz ermittelten Meßwerte streuen i.a. um den Faktor 1.5-2; werden Proben aus unterschiedlichen Ansätzen vermessen, liegt die Reproduzierbarkeit zumindest innerhalb einer Größenordnung. Demgegenüber wird das Meß-

ergebnis durch apparative Fehler (die durch wiederholte Messungen an derselben Tablette ermittelten Abweichungen betragen ca. 10 %) sowie Fehler bei der Dickenbestimmung des Preßlings (± 0.05 mm) nur unwesentlich beeinflußt. Im Meßbereich um 10^{-6}-10^{-7} S cm^{-1} werden mit der Zweikontakt- und der Vierkontakt-Meßtechnik übereinstimmende Ergebnisse erzielt. Unter Berücksichtigung der Schwankungsbreite der Meßwerte sind die Leitfähigkeiten einzelner Materialien erst dann als unterschiedlich einzustufen, wenn sie bei gleichen Meßbedingungen um mindestens eine Größenordnung differieren.

Wie für die entsprechenden PcFe-Komplexe[104] werden auch für PcRu-Derivate beim Übergang von monomeren zu polymeren Systemen deutliche Leitfähigkeitssteigerungen beobachtet*. Die 1:1-Koordinationsverbindungen $[PcRu(pyz)]_n$ (27), $[PcRu(bpy)]_n$ (28) und $[PcRu(p\text{-}dib)]_n$ (35), für die die Formulierung einer eindimensionalen Polymerstruktur 14 den spektroskopischen Daten zufolge gerechtfertigt erscheint, zeigen zwar für L = pyz, p-dib geringfügig niedrigere

---

* Als monomeres Bezugssystem für die Isocyanid-verbrückten Polymere 35 bzw. 36 wurde $PcRu(phNC)_2$ (32) gewählt, da die Bisaddukte $PcRu(p\text{-}dib)_2$ (33) bzw. $PcRu(m\text{-}dib)_2$ (34) zum einen evtl. oligomere Verunreinigungen enthalten (vgl. Kap. 4.4.3.); zum andern deuten IR-Spektren von KBr-Preßlingen von 33 darauf hin, daß 33 sich unter Druck zu 35 zersetzt.

Raumtemperaturleitfähigkeiten als die analogen Phthalocyaninatoeisenpolymere ($[PcFe(pyz)]_n$ (2): ca. 10^{-6}; $[PcFe(bpy)]_n$: $2 \cdot 10^{-8}$; $[PcFe(p\text{-}dib)]_n$: $2 \cdot 10^{-5}$ S cm^{-1})[104,105]; bezüglich des Einflusses des Brückenliganden auf die Leitfähigkeit ist jedoch qualitativ derselbe Gang (p-dib >pyz > bpy) zu verzeichnen. Da auch für die $[PcRuL]_n$-Polymere 27, 28, 35 den Eisensystemen entsprechende Interringabstände angenommen werden können (L = pyz: ≃ 700 pm; L = bpy, p-dib: ≃ 1100-1150 pm)[104], gilt für den Mechanismus des Ladungstransports sinngemäß das in Kap. 1.5.3. Gesagte.

Die im Vergleich zu 27 und 35 geringere Leitfähigkeit von $[PcRu(bpy)]_n$ (28) läßt sich möglicherweise durch die ungünstigeren Elektronentransfereigenschaften des Brückenliganden 4,4'-Bipyridin erklären[201].

Die Leitfähigkeit des Polymers $[PcRu(m\text{-}dib)]_n$ (36), für das anstelle einer streng linearen, eindimensionalen Anordnung aufgrund der Geometrie des Brückenliganden eine Zick-Zack-Kettenstruktur zu postulieren ist, erreicht nahezu den Wert des 1,4-isomeren Systems 35. Auch für die 1:1-Komplexe 39 bzw. 40 mit 1,4-Dithian bzw. Thianthren werden höhere Leitfähigkeiten gemessen als für die entsprechenden Monomere $PcRu(dt)_2$ (37) bzw. $PcRu(th)_2$ (38). Da jedoch bislang keine vergleichbaren PcM-Systeme mit m-dib, dt oder th als axial verbrückendem Ligand existieren und darüberhinaus keine experimentellen Beweise für eine Polymerstruktur der Komplexe 39 und 40 erbracht werden konnten,

erscheint eine ausschließlich auf die vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen gestützte Diskussion der in Kap. 1.5.1. für das Zustandekommen der Leitfähigkeit postulierten geometrischen und elektronischen Anforderungen an den Brückenliganden spekulativ.

Zur Leitfähigkeit des unkoordinierten Metallmakrozyklus PcRu (16) existieren bislang ebenfalls keine Literaturangaben. Eigene Messungen an aus $PcRu(DMSO)_2$ (21) durch thermische Abspaltung des axialen Liganden gewonnenem, pulverförmigem 16 ($\sigma_{RT} \simeq 10^{-4}$ S cm^{-1}) lassen in Verbindung mit Ergebnissen, die nach mehrmaliger Wiederholung der Reinigungsoperation $PcRu \xrightarrow{DMSO} PcRu(DMSO)_2 \xrightarrow{\nabla} PcRu$ erzielt wurden ($\sigma_{RT} \simeq 10^{-5}$ S cm^{-1})[159], vermuten, daß die Leitfähigkeit des Materials bei Raumtemperatur von extrinsischen Effekten dominiert wird. Ob die im Vergleich zu anderen Metallphthalocyaninen (Kap. 1.4., S.9. ff.) relativ hohe Raumtemperatur-Pulverleitfähigkeit von 16 darüberhinaus in Zusammenhang mit möglichen strukturellen Besonderheiten steht (vgl. PcPb, S. 10 f.), könnte erst durch Untersuchungen an einkristallinem Material geklärt werden.

5.3. Dotierungsversuche

Die Dotierung von $[PcFe(pyz)]_n$ (2) mit Iod kann sowohl nach einem homogenen (ausgehend von $PcFe(pyz)_2$ (1) durch simul-

tane Polymerisation/Dotierung in Lösung) als auch nach einem heterogenen Verfahren erfolgen; nach beiden Methoden werden stabile Verbindungen der Stöchiometrie $[PcFe(pyz)I_x]_n$ mit maximalem Iodgehalt $x \approx 2.6$ erhalten[103].

In Anlehnung an das erstgenannte Verfahren wurde $PcRu(pyz)_2$ (22) mit ca. vier Äquivalenten Iod in Chloroform gelöst. Nach 48stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde jedoch kein Niederschlag $[PcRu(pyz)I_x]_n$ erhalten, vielmehr ließ sich die Reaktionslösung rückstandsfrei filtrieren. Daß 22 in Lösung auch unter Iodzusatz keine Tendenz zur Polymerisation zeigt, wird durch das IR-Spektrum der aus dem Filtrat nach Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur isolierten violetten Substanz bestätigt (das Spektrum ist mit dem der Ausgangsverbindung 22 identisch).

Dagegen wurden nach dem heterogenen Dotierungsverfahren (das zu dotierende Polymer wird mit einer definierten Menge Iod unter Benzol-Zusatz im Mörser innig verrieben)[105] sowohl mit $[PcRu(pyz)]_n$ (27) als auch $[PcRu(p\text{-}dib)]_n$ (35) und $[PcRu(m\text{-}dib)]_n$ (36) nach Entfernen des zugesetzten Benzols im N_2-Strom bei 50-70°C blauschwarze, bei Raumtemperatur stabile Produkte erhalten, deren mittels Elementaranalyse überprüfte Stöchiometrie dem jeweils eingewogenen Polymer/Iod-Verhältnis ($x = 1.5; 2$) entspricht. Die IR-Spektren der dotierten Verbindungen liefern keine Hinweise auf eine mit der Dotierung einhergehende Zerstörung der Polymerstruktur; insbesondere erfährt die C≡N-

Valenzschwingung in den Spektren der Isocyanid-verbrückten Systeme keine Verschiebung gegenüber den undotierten Ausgangsverbindungen 35 bzw. 36.

Zwar verlieren alle ioddotierten Substanzen nach längerem Stehen in mit Polyethylen-Schnappdeckeln verschlossenen Probengläschen bei Raumtemperatur geringe Mengen Dotierungsagens (an der schwachen Braunfärbung der Polyethylen-Deckel erkennbar), jedoch war das Ausmaß der Iodabspaltung in keinem Fall elementaranalytisch erfaßbar (selbst für mehrere Monate bei Raumtemperatur aufbewahrte Proben wurden keine im Vergleich zur frisch hergestellten Substanz reduzierten Iodgehalte ausgewiesen). Die thermische Stabilität wurde exemplarisch an $[PcRu(p\text{-}dib)I_{1.5}]_n$ untersucht. Der Beginn der thermischen Zersetzung (ca. 100°C) liegt im selben Bereich wie bei $[PcFe(pyz)I_x]_n$ [105]; das Intervall der Iodabspaltung überlappt teilweise mit dem Temperaturbereich der Abspaltung des axialen Liganden (vgl. S. 125), so daß bis ca. 500°C ein nahezu kontinuierlicher Masseverlust beobachtet wird (gesamter Masseverlust bis 500°C: 32.9 %; berechnet für $[PcRu(p\text{-}dib)_{1.5}]_n \longrightarrow$ PcRu: 34.1 %).

Im Vergleich zu den undotierten Ausgangsverbindungen 27, 35, 36 weisen die entsprechenden ioddotierten Phthalocyaninatoruthenium(II)-Polymere deutlich gesteigerte Raumtemperaturleitfähigkeiten auf; sowohl mit pyz als auch p-dib oder m-dib als axial verbrückendem Ligand werden unabhängig von den gewählten Dotierungskonzentrationen (x =

1.5 oder 2.0) Leitfähigkeitswerte zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ S cm^{-1} und $1 \cdot 10^{-2}$ S cm^{-1} erreicht (zum Vergleich: $[PcFe(pyz)I_x]_n$ (heterogen dotiert) zeigt eine Raumtemperaturleitfähigkeit von $8 \cdot 10^{-3}$ S cm^{-1} (x = 0.77) bzw. $2 \cdot 10^{-2}$ S cm^{-1} (x = 2.76))[105].

Nach derselben Methode kann auch PcRu (16) mit Iod dotiert werden; die Leitfähigkeit einer (trotz geringfügiger Iodabspaltung, s.o.) bei Raumtemperatur stabilen Probe der Stöchiometrie $PcRuI_{2.0}$ ($\sigma_{RT} = 8 \cdot 10^{-3}$ S cm^{-1}) liegt im für entsprechend dotierte Metallphthalocyanine $PcMI_x$[69] erwarteten Bereich.

5.4. Temperaturabhängige Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Neben der Bestimmung des Absolutwerts der elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur ist bei Materialien mit Halbleitercharakteristik die Ermittlung der für die Erzeugung der Ladungsträger notwendigen Aktivierungsenergie E_a (vgl. Kap. 1.2.) von besonderem Interesse. E_a kann nach der Beziehung

$$\sigma_T = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

σ_0...extrapolierte Leitfähigkeit für $T \to \infty$

k ...Boltzmann-Konstante

T ...absolute Temperatur [K]

Anhand von temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden[48]. In der graphischen Darstellung $\lg\sigma/T^{-1}$ liefert das temperaturabhängige Experiment im Idealfall des intrinsischen Halbleiters eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie E_a zu entnehmen ist.

5.4.1. Entwicklung einer Meßzelle zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit an polykristallinen Proben unter konstantem Druck

Eine geeignete Meßzelle zur temperaturabhängigen Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit an pulverförmigen Proben unter konstantem Druck stand bislang im Arbeitskreis nicht zur Verfügung. Da die in der Literatur beschriebenen Meßzellen zur temperaturabhängigen Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit nach dem quadratischen Vierkontakt-Meßprinzip entweder keine direkte Bestimmung des von außen angelegten Meßdrucks gestatten[202] oder aber drucklos unter Verwendung vorgepreßter Substanzproben betrieben werden[203], wurde eine neue Meßzelle entwickelt, mit der temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen unter standardisierten Druckbedingungen (1 kbar) durchgeführt werden können.

Bei der Konzeption der neuen Meßzelle standen folgende Kriterien im Vordergrund:

- die Messung sollte sich über einen möglichst breiten Temperaturbereich erstrecken
- um den Einfluß von adsorbierten Gasen an der großen Oberfläche von mikrokristallinen Materialien auf deren Leitfähigkeit untersuchen zu können, sollte die Zelle evakuierbar sein und unter Inertgas betrieben werden können
- bei der Vermessung von evtl. nicht hinreichend stabilen halogendotierten Substanzen muß sichergestellt sein, daß die zum Bau der Zelle verwendeten Materialien keinen nennenswerten Korrosionseinflüssen durch abgespaltenes Dotierungsagens unterliegen
- ein Routinebetrieb setzt u.a. die leichte Demontierbarkeit aller wichtigen Bauteile der Meßzelle voraus
- zur Erzielung reproduzierbarer Meßergebnisse muß der von außen angelegte Druck (1 kbar) über den gesamten untersuchten Temperaturbereich konstant bleiben.

Zur Erreichung tiefer Temperaturen wurde ein Durchflußkryostat konstruiert, der mit flüssigem Stickstoff (LN_2) als Kältemittel betrieben wird[204].

Zur Erläuterung der im Zusammenhang mit der thermischen Isolation auftretenden Probleme ist in Abb. 75 zunächst ein Schnitt durch die betriebsfertig zusammengebaute Meß-

zelle* wiedergegeben.

Um Wärmeeinbrüche aus der Umgebung über die Druckachse 1 weitgehend zu eliminieren, darf diese nicht durchgehend aus gut wärmeleitenden Materialien bestehen. Als hinreichend druckstabiler, jedoch schlecht wärmeleitfähiger Werkstoff findet deshalb außerhalb der Meßzelle Novotex 2, 3 Verwendung. Zur weiteren thermischen Isolation dient ein Mantel aus geschlossenem Polyurethan-Hartschaum 4, dessen beide Komponenten problemspezifisch formuliert wurden (die Polyol-Komponente enthält Frigen R 11 als inertes Treibmittel)[205]. Um eine evtl. notwendig werdende totale Demontage der Meßzelle zu ermöglichen, wurde ein PVC-Drehteil angefertigt, dessen äußeres Profil dem der Meßzelle exakt entspricht. Dieses PVC-Teil wurde senkrecht in einem großen zylindrischen Gefäß befestigt, welches anschließend drucklos ausgeschäumt wurde. Der so erhaltene PU-Rohling wurde auf Außenmaß abgedreht, vertikal geteilt und die beiden Hälften um die eigentliche Meßzelle gelegt. Zur leichteren Handhabung im Routine-Meßbetrieb wurde der PU-Mantel 4 in Höhe des oberen Flansches des Wärmetauschers zusätzlich horizontal geteilt (gestrichelte Linie in Abb. 75).

---

* Die komplette Meßzelle befindet sich in einer handhydraulischen Presse, wie sie zur Herstellung von KBr-Preßlingen für die IR-Spektroskopie verwendet wird.

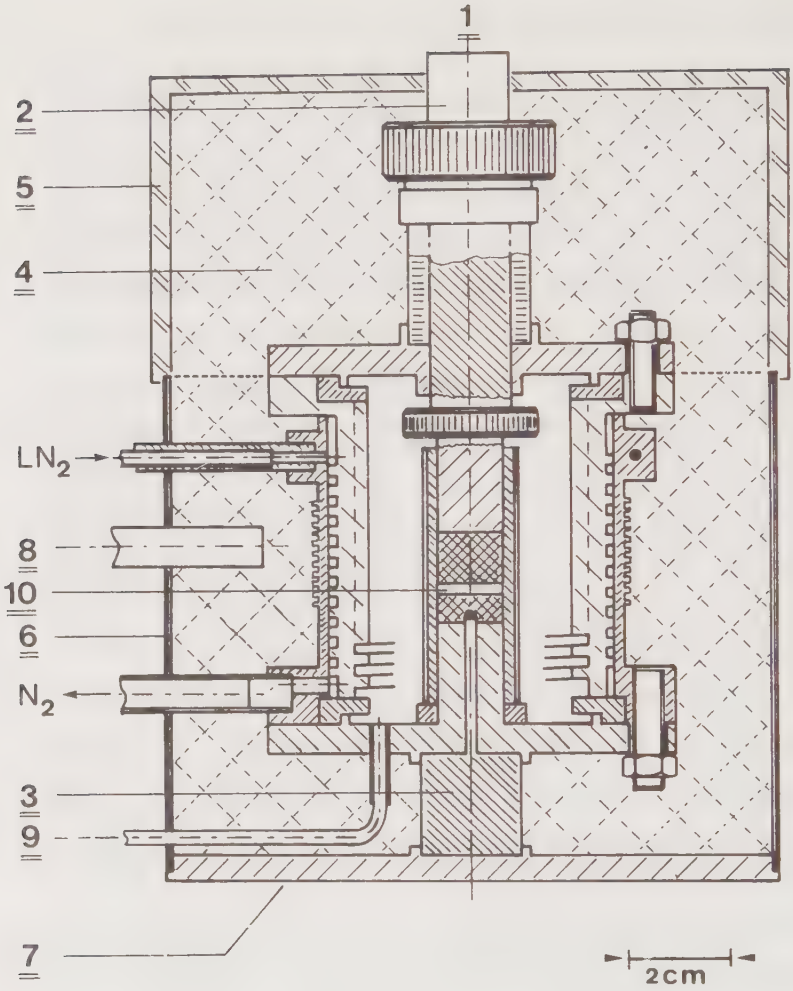
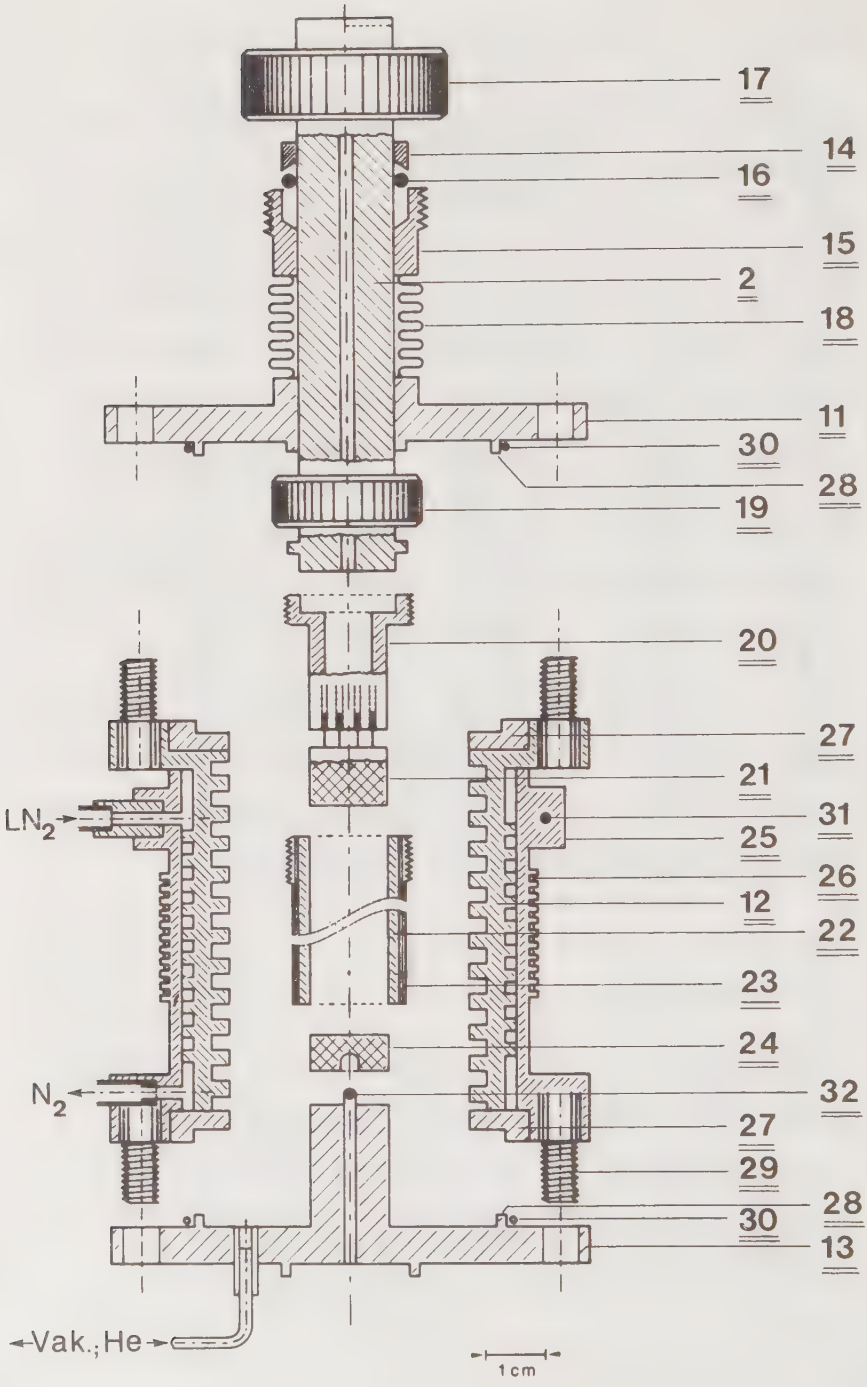


Abb. 75: Schnitt durch die betriebsfertig zusammengebaute Meßzelle. 1 Druckachse; 2, 3 Stempel aus Novotex; 4 Mantel aus PU-Hartschaum; 5 Deckel aus PVC; 6 Mantel aus Messingblech; 7 Boden aus Aluminiumblech; 8 elektrische Zuleitungen für Temperaturmessung und -regelung; 9 Stahlrohr zur wahlweisen Evakuierung oder Beschickung des Innenraumes mit Inertgas; 10 Probenraum.

Der Aufbau der Meßzelle ist aus Abb. 76 ersichtlich.

Das Gerüst der Zelle besteht aus Deckel 11, Wärmetauscher 12 und Boden 13.
Der Edelstahldeckel 11 führt den oberen Novotex-Stempel 2 paßgenau. Eine Druckverschraubung, bestehend aus den Edelstahl-Drehteilen 14 und 15, einem Viton-Dichtring 16, sowie einer Überwurf-Rändelmutter 17, schließt den Novotex-Stempel vakuumdicht gegen die äußere Umgebung ab. Ein flexibler Wellschlauch 18 aus Edelstahl, der über Plasma-Schweißnähte mit 11 und 15 verbunden ist, garantiert die Beweglichkeit von 2 in Richtung der Druckachse. Eine zweite Überwurf-Rändelmutter 19 verbindet das untere Ende von 22 mit einem Edelstahl-Stempel 20, dessen vier quadratisch angeordnete Bohrungen die Steckkontakte des bereits in Abb. 74 gezeigten Al_2O_3-Stempels 21 aufnehmen. Die weitere Ableitung der vier Meßelektroden erfolgt über eine zentrale Bohrung in 20 und 2; ein Zweikomponenten-Kleber verschließt die Bohrung am oberen Ende von 2 vakuumdicht.

Eine Hülse aus Delrin 22, die zur Stabilisierung in einen Edelstahlmantel 23 eingeschrumpft ist, führt nicht nur 20 und 21 sowie den unteren Al_2O_3-Stempel 24 und verbindet diese Teile mit dem Boden 13, sondern dient auch der Aufnahme des pulverförmigen Meßguts zwischen 21 und 24. Zur leichteren Demontierbarkeit der Führungshülse ist 23 mit einem Außengewinde versehen, auf das eine (nicht abgebildete) Abziehvorrichtung aufgeschraubt werden kann.


17
14
16
15
2
18
11
30
28
19
20
27
21
31
25
26
12
22
23
24
32
27
29
28
30
13
LN2
N2
Vak.;He
1 cm

Als Material für die Stempel 21 und 24 wurde gesintertes Aluminiumoxid nicht nur deswegen gewählt, weil dieser Werkstoff äußerst druckstabil sowie ein hervorragender elektrischer Isolator ist, sondern weil er sich sowohl bezüglich seiner Wärmeleitfähigkeit als auch seines thermischen Ausdehnungskoeffizienten nahezu wie Edelstahl verhält.

Der Wärmetauscher 12 aus Weichkupfer ist in einen Stahlmantel 25 eingeschrumpft, auf dem ein Heizleiter 26 fixiert ist. Zum Schutz vor korrosiven Einflüssen durch evtl. abgespaltenes Dotierungsagens aus der zu vermessenden Probe sind sowohl 12 als auch 25 und 26 galvanisch vergoldet.

Zwei Einsätze aus Edelstahl 27 führen den Deckel 11 bzw. den Boden 13 über den jeweils vorstehenden Bund 28 paßgenau. Die Verschraubung des Deckels und des Bodens mit dem Wärmetauscher erfolgt über jeweils sechs Stehbolzen 29, die in 25 (unten) bzw. 12 (oben) eingesetzt sind. Dichtungen 30 aus Indium-Draht (Ø 1 mm) verschließen die Zelle vakuumdicht.

Zur Temperaturmessung und -steuerung ist jeweils ein Pt100-Widerstandsmeßfühler 31 bzw. 32 in den Stahlmantel

---

Abb. 76: Explosions-Schnittzeichnung der Meßzelle
Erläuterungen siehe Text.

25 des Wärmetauschers bzw. in den Boden 13 eingebaut. 32 ragt teilweise in den entsprechend ausgebohrten Al_2O_3-Stempel 24 hinein und befindet sich somit nur 3 mm von der zu untersuchenden Probe entfernt.

Der gesamte Aufbau der neu entwickelten Meßanordnung ist in Abb. 77 schematisch wiedergegeben.

Aus dem Vorratsgefäß 33 gelangt das flüssige Kältemittel über einen teilflexiblen L-Heber 34 in den Wärmetauscher 12, wo es verdampft und von einer Membrankolbenpumpe 35 über einen vorgeschalteten abgasseitigen Regelblock 36 mit Grob- und Feindosierventil abgesaugt wird. Der Innenraum der Meßzelle kann über einen Kontaktgasblock 37 wahlweise evakuiert (⟶ zweistufige Drehschieber-Ölpumpe 38) oder mit einem Inertgas (He-Bombe 39 ⟶) beschickt werden, wobei Helium aufgrund seines hohen Wärmeleitvermögens gleichzeitig als zusätzliches wärmeübertragendes Medium zwischen Wärmetauscher und Probe fungiert.

Die Temperaturmessung im Wärmetauscher 12 bzw. an der Probe erfolgt mit den Pt100-Widerstandsmeßfühlern 31 bzw. 32, welche beide mit einem Temperaturmeß- und regelgerät 40 verbunden sind. 40 besitzt eine mikroprozessorgesteuerte Leistungsendstufe mit PID-Regelcharakteristik, die den Heizleiter 26 gemäß der gewünschten Temperatur und der Differenz Sollwert ⟷ Istwert speist. In Kombination mit dem Feindosierventil des Regelblocks 36 kann

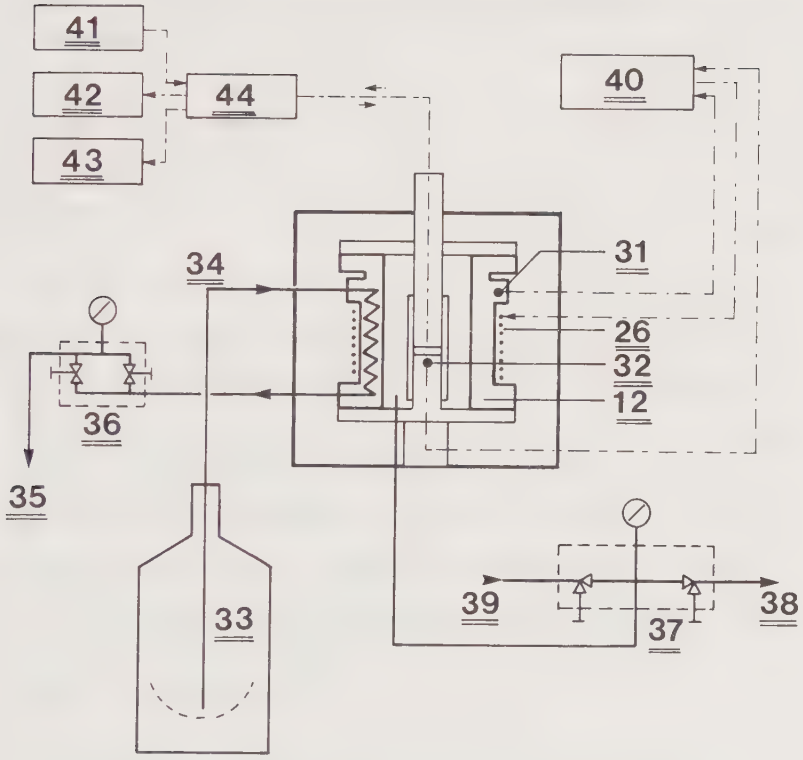


Abb. 77: Schematischer Aufbau der Meßanordnung, Erläuterung siehe Text.

auf diese Weise jede gewünschte Temperatur zwischen 80 und 350 K auf ± 1 K genau eingestellt werden, wobei die Temperaturfühler 31 bzw. 32 wahlweise zur Steuerung des Heizleiters eingesetzt werden können.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt mittels einer Konstantstromquelle 41, eines Ampèremeters 42, eines Voltmeters 43 sowie eines Meßstellenumschalters 44, der die zyklische Vertauschung der Kontakte A-D gestattet (vgl. Abb. 73).

5.4.2. Beschreibung des Meßvorgangs

Die Meßzelle wird mit ca. 120-180 mg der zu untersuchenden Substanz beschickt, wie im vorstehenden Kapitel beschrieben zusammengebaut, in die hydraulische Presse eingesetzt und wahlweise bei Raumtemperatur oder maximal 350 K mehrmals evakuiert und mit Helium gespült. Anschließend wird der Meßdruck von 1kbar erzeugt und die Zelle bei voll geöffnetem Grobdosierventil ("Bypass") des Regelblocks 36 auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlt. Nach Erreichen der unteren Endtemperatur von 80 K wird der Bypass geschlossen und der Meßdruck, der inzwischen stark abgefallen ist (thermische Längenausdehnung!), erneut auf 1 kbar eingestellt.
Bei konstanter Temperatur erfolgt nun die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wie auf S.159 beschrieben. Über das Steuergerät 40 wird ein um 5 K höherer Temperatursollwert manuell vorgegeben; die Leitfähigkeitsmessung kann erst erfolgen, nachdem sich das Temperaturgleichgewicht eingestellt hat (ca. 10-20 min pro 5 K-Stufe). Ein Überdruckventil im Hydrauliksystem der Presse

verhindert, daß sich aufgrund der thermischen Längenausdehnung der in der Druckachse der Meßzelle befindlichen Bauteile höhere Drücke als der gewünschte Meßdruck von 1 kbar aufbauen.

Auf diese Weise kann die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei konstantem Druck über einen Temperaturbereich von maximal 270 K bestimmt werden.

5.4.3. Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung an $[PcRu(p\text{-}dib)I_{1.5}]_n$

Die neue Meßzelle befand sich zum Zeitpunkt der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit noch im Erprobungsstadium; das Ergebnis erster temperaturabhängiger Leitfähigkeitsmessungen an $[PcRu(p\text{-}dib)I_{1.5}]_n$ im Temperaturbereich zwischen 180 K und 335 K ist als lg $\sigma/10^3$ T^{-1}-Diagramm in Abb. 78 wiedergegeben.

Für Temperaturen unterhalb 180 K wurden auch in wiederholten Versuchen keine stabilen Meßwerte mehr erhalten*;

---

* Dagegen werden mit anderen im Arbeitskreis synthetisierten eindimensionalen Polymeren, z.B. $[PcCoCN]_n$ (3) oder $[PcFe(tz)]_n$ über den gesamten möglichen Temperaturbereich (80-350 K) hinweg reproduzierbare Meßwerte erhalten[206].

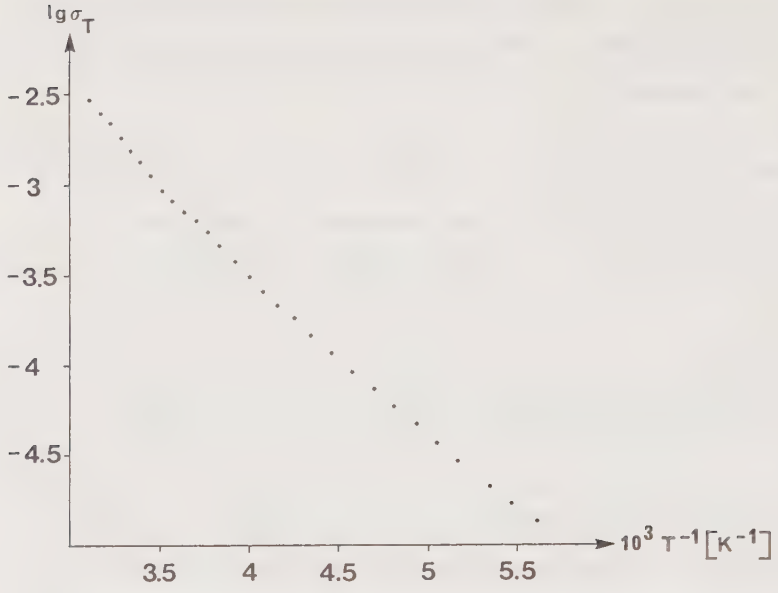


Abb. 78: Temperaturabhängige Leitfähigkeit ($lg\ \sigma_T = f(10^3 T^{-1})$) von $[PcRu(p\text{-}dib)I_{1.5}]_n$.

dieser offensichtlich substanzbedingte Effekt wurde jedoch aus Zeitgründen nicht mehr näher untersucht. Wie der schwach gekrümmte Kurvenverlauf in Abb. 78 zeigt, ist die Aktivierungsenergie in geringem Umfang temperaturabhängig (auch für verschiedene Phthalocyaninatoeisen(II)-Polymere, die in einer linearen Vierkontakt-Apparatur in drucklosem Zustand vermessen wurden, werden ähnlich gekrümmte Kurven erhalten)[105]. Die aus Abb. 78 für den Bereich hoher bzw. tiefer Temperaturen graphisch ermittelten Extremwerte

($E_{a\ max}$ = 0.21 eV; $E_{a\ min}$ = 0.18 eV) sind mit den für entsprechend dotierte $[PcFe(pyz)I_x]_n$-Komplexe ermittelten Werten (ca. 0.1 eV)[103] vergleichbar.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit waren Synthese und Charakterisierung bisaxial koordinierter monomerer sowie eindimensional über zweizähnige N-, C- bzw. S-Donorliganden polymerisierter Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe.

Ausgehend von Bis(dimethylsulfoxid)phthalocyaninatoruthenium(II) (21) konnte das für die weiteren Umsetzungen benötigte Phthalocyaninatoruthenium(II), PcRu (16), durch thermische Abspaltung der beiden axialen DMSO-Liganden erstmalig in befriedigender Reinheit dargestellt werden.

PcRu (16) reagiert mit L = Pyrazin (pyz), substituierten Pyrazinen (mepyz, me_2pyz, etpyz, t-bupyz, Clpyz), 4,4-Bipyridin (bpy), Pyridazin (pdz) und Pyrimidin (pym) im Überschuß des jeweiligen Liganden unter Bildung der Bisaddukte $PcRuL_2$ 22-26, deren monomere Struktur mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie eindeutig bestätigt werden konnte. Die in 2- bzw. 2,6-Stellung substituierten Pyrazinliganden sind ausschließlich über das sterisch nicht gehinderte Stickstoffatom N^4 koordiniert; Pyrazinderivate, deren beide potentielle Koordinationszentren durch o-ständige Substituenten blockiert sind, lassen sich nicht mit 16 umsetzen.

Durch thermische Abspaltung eines axialen Liganden aus den Monomeren $PcRu(pyz)_2$ (22) bzw. $PcRu(bpy)_2$ (24) wur-

den die Polymere $[PcRu(pyz)]_n$ (27) bzw. $[PcRu(bpy)]_n$ (28) erhalten, zu deren struktureller Charakterisierung aus Symmetriebetrachtungen abgeleitete IR-spektroskopische Kriterien herangezogen wurden. Sowohl 22 und 24 als auch 27 und 28 zeigen höhere thermische Stabilitäten als die entsprechenden Phthalocyaninatoeisenverbindungen.

Die aus der Umsetzung von 16 mit aliphatischen und aromatischen einzähnigen Isocyaniden RNC (t-buNC, c-hxNC, bzNC, phNC) erhaltenen Monomere $PcRu(RNC)_2$ 29-32 wurden mittels ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, IR- sowie FD-Massenspektroskopie eindeutig charakterisiert. Mit den zweizähnigen Liganden 1,4-Diisocyanobenzol (p-dib) bzw. 1,3-Diisocyanobenzol (m-dib) konnten sowohl die ^{1}H-NMR-spektroskopisch identifizierten monomeren Bisaddukte $PcRu(p\text{-}dib)_2$ (33) bzw. $PcRu(m\text{-}dib)_2$ (34) als auch die polymeren Koordinationsverbindungen $[PcRu(p\text{-}dib)]_n$ (35) bzw. $[PcRu(m\text{-}dib)]_n$ (36) dargestellt werden, deren strukturelle Unterscheidung anhand der vom Koordinationszustand abhängigen Verschiebung der C≡N-Valenzfrequenz des axialen Liganden erfolgen kann.

Die Stöchiometrie der mit den S-Donorliganden 1,4-Dithian (dt) bzw. Thianthren (th) erhaltenen monomeren Verbindungen $PcRu(dt)_2$ (37) bzw. $PcRu(th)_2$ (38) sowie der entsprechenden 1:1-Komplexe $[PcRu(dt)]_n$ (39) bzw. $[PcRu(th)]_n$ (40) wurde durch Elementaranalyse und simultane Thermogravimetrie/Differenzthermoanalyse überprüft; 38 konnte zu-

sätzlich ^{1}H-NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

Als erstes peripher durch organische Reste substituiertes Phthalocyaninatoruthenium(II)-Derivat wurde das im Vergleich zur entsprechenden Eisenverbindung in Lösung merklich stabilere Bisaddukt $(t\text{-bu})_4PcRu(py)_2$ (49) dargestellt und ebenso wie die zum Aufbau des makrozyklischen Systems eingesetzte Ausgangsverbindung 4(5)-t-Butyl-o-cyanobenzamid (48) NMR-, IR- und massenspektroskopisch charakterisiert.

Alle 1:1-Koordinationskomplexe $[PcRuL]_n$ weisen höhere elektrische Gleichstromdunkelleitfähigkeiten σ_{RT} auf als die entsprechenden Monomere $PcRuL_2$ (Tab. 9, S. 162). Die Leitfähigkeit der Polymere $[PcRu(pyz)]_n$ (27), $[PcRu(p\text{-dib})]_n$ (35) und $[PcRu(m\text{-dib})]_n$ (36) läßt sich durch Dotierung mit Iod unter Erhaltung der Polymerstruktur auf ca. 10^{-2} S cm^{-1} steigern; für $[PcRu(p\text{-dib})I_{1.5}]_n$ wurde mittels einer neu entwickelten Meßzelle, die die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit polykristalliner Proben unter konstantem Druck im Temperaturbereich zwischen 80 K und 350 K gestattet, eine entsprechend dotierten $[PcFe(pyz)I_x]_n$-Komplexen vergleichbare Aktivierungsenergie von ca. 0.2 eV ermittelt.

7. EXPERIMENTELLER TEIL

7.1. Vorbemerkungen

Spektroskopische bzw. analytische Daten der synthetisierten Verbindungen werden nur aufgeführt, sofern sie nicht aus Tabellen oder Abbildungen in Kapitel 4. zu entnehmen sind.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Zur Analyse wurden folgende Geräte verwendet:

IR-Spektroskopie

Beckman IR 12; Pye Unicam SP 1000; Perkin-Elmer 398

Die Spektren wurden von Substanzfilmen oder Nujolverreibungen zwischen NaCl-Platten und von KBr-Preßlingen aufgenommen.

FIR-Spektroskopie

Bruker IFS 114c

Die Spektren wurden als Polyethylen-Preßlinge (PE) aufgenommen.

UV/VIS-Spektroskopie

Beckman Acta M-VII

Lösungsmittel: $CHCl_3$ oder C_6H_5Cl (jeweils unter N_2 destilliert).

Massenspektroskopie

Varian MAT 711

Einlaßsystem direkt, Ionenquellentemperatur 200°C, Elektronenenergie 70 eV

FD: 60°C.

^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie

^{1}H : Varian EM 360 (60 MHz); Bruker WP 80 (80 MHz);WH 90, HFX 90 (90 MHz); WM 400 (400 MHz)

^{13}C: Bruker WM 400 (100.6 MHz)

Lösungsmittel: $CDCl_3$, Aceton-D_6

Interner Standard: TMS oder $CDCl_3$.

TG/DTG/DTA

Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429

Trägergas: Stickstoff

DTA-Standard: Al_2O_3.

C,H,N-Analyse

Carlo Erba Elemental Analyzer 1104.

Leitfähigkeitsmessung

Zwei-Kontakt-Meßzelle: Nachbau der in loc.cit. 197) beschriebenen Anordnung

Vier-Kontakt-Meßzelle: Eigenbau[199)]

Konstantspannungsquelle: Keithley 240 A

Konstantstromquelle: Eigenbau[207)]
Strom- bzw. Spannungsmeßgeräte: Keithley 150 B und 177*
Temperatursteuergerät: CryoVac TIC 301 M.

Für ihre Mithilfe bei der Konzeption bzw. dem Aufbau der temperierbaren Leitfähigkeitsmeßanordnung bin ich meinen Kollegen O. Schneider bzw. W. Stöffler zu besonderem Dank verpflichtet.

Für die freundliche Unterstützung bei der Aufnahme von Spektren und der Durchführung von Messungen und Analysen danke ich in alphabetischer Reihenfolge den Damen und Herren:

H. Bartholomä, R. Bretthauer, H. Clement, A. Datz, G. Farag, K. Fischer, A. Kretlow, B. Maier, Dr. J. Metz, Dr. M. Mezger, Dr. O. Schneider, Dr. K. Selig, Dr. H.-U. Siehl, W. Stöffler, H.-J. Wurmstich.

---

* Zur Messung des Spannungsabfalls im Vierkontakt-Experiment (vgl. Abb. 73) wird das Digitalmultimeter Keithley 177 (Eingangswiderstand $10^7\,\Omega$) in Verbindung mit einem vorgeschalteten hochohmigen Differenzverstärker ($10^{12}\,\Omega$)[208)] betrieben.

7.2. Ausgangsverbindungen

Synthesen und Umsetzungen metallorganischer Verbindungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. Die bei den Umsetzungen verwendeten Lösungsmittel wurden durch geeignete Verfahren getrocknet und unter N_2 destilliert; Chloroform wurde zusätzlich durch basisches Al_2O_3 geleitet.

Ruthenium(III)chloridhydrat wurde von Ventron bezogen. Pyrazin, 2-Methylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, 1,4-Dithian, Thianthren, Cyclohexylisocyanid, Benzylisocyanid (EGA) sowie t-Butylisocyanid (Fluka) und 2-Ethylpyrazin (Ventron) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. 4,4'-Bipyridin (Merck) wurde vor Verwendung im Hochvakuum sublimiert. 2-Chlorpyrazin (EGA) und 2-t-Butylpyrazin[209)] wurden chromatographisch (bas. Al_2O_3) gereinigt. Phenylisocyanid wurde nach Literaturvorschrift[173)] dargestellt.

7.3. Synthese von Phthalocyaninatoruthenium(II)

7.3.1. o-Cyanobenzamid (11)[137a)]

147 g (1 mol) fein pulvrisiertes Phthalimid (10) werden mit 500 ml einer konzentrierten wäßrigen NH_3-Lösung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das feste, weiße Reaktions-

produkt wird abgesaugt, mit 500 ml H_2O und 100 ml 95 %igem Ethanol gewaschen und anschließend bei 120°C getrocknet.
Ausbeute: 155 g (94.5 %) Phthalsäurediamid (19).
Das Diamid 19 wird ohne weitere Reinigung mit 160 ml (2,8 mol) Eisessig und 180 ml (1.9 mol) Acetanhydrid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die organgerote Lösung wird heiß filtriert; die bei langsamem Abkühlen auf etwa 40°C ausfallenden farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit ca. 1.5 l H_2O und 150 ml Ethanol gewaschen und anschließend bei 120°C getrocknet.
Ausbeute: 55 g (40 %) rohes o-Cyanobenzamid.

Das Rohprodukt wird in 800 ml Methanol 30 min unter Rückfluß erhitzt, die Lösung heiß filtriert und das Filtrat langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach 4 h werden die ausgefallenen farblosen Kristalle abgesaugt und bei 120°C getrocknet.
Ausbeute: 18 g (13.1 %) o-Cyanobenzamid (11), Fp. 173°C.

$C_8H_6N_2O$	Ber.	C 65.74	H 4.14	N 19.17
(146.2)	Gef.	C 65.82	H 4.36	N 19.41

IR (KBr), [cm^{-1}]: 535,553,580,637,674,695,729,761,782,809, 963,1133,1153,1165,1198,1273,1297,1399, 1438,1490,1570,1589,1621,1656,2230,3175, 3355.

MS: m/e (rel.Int.) = 146(80 %, M^+); 130(100, M^+-NH_2); 102(55, M^+-CONH_2); 76(35, $C_6H_4^+$).

7.3.2. Bis(dimethylsulfoxid)phthalocyaninotoruthenium(II) (21)[141-143]

1 g (3.8 mmol; x ≈ 3) $RuCl_3 \cdot xH_2O$, 10 g (68 mmol) o-Cyanobenzamid (11) und 4 g (31 mmol) Napthalin werden in einem Mörser innig verrieben und das Substanzgemisch unter N_2-Schutz 30 min auf 290°C erhitzt. Nach Erkalten wird der blauviolette, harte Schmelzkuchen im Mörser zerkleinert, das Produkt mit 100 ml Ethanol gewaschen und anschließend in eine Soxhlethülse überführt und 48 h mit Eisessig extrahiert. Der violette Rückstand wird i.V. bei 120°C getrocknet.
Ausbeute: 2 g rohes "PcRu", nicht analysenrein (enthält bis zu 5 % Cl).

Das Produkt wird in 30 ml DMSO 3 h auf 130°C erhitzt und die tiefblaue Lösung heiß filtriert. Beim langsamen Abkühlen des Filtrats erhält man violette Kristalle der Zusammensetzung $PcRu(DMSO)_2 \cdot 2DMSO$ (21a), die mit wenig Methanol gewaschen und i.V. bei 70°C getrocknet werden.
Ausbeute: 0.65 g (18.5 %).

$C_{40}H_{40}N_8O_4RuS_4$	Ber.	C 51.87	H 4.35	N 12.10	S 13.84	Cl -
(926.13)	Gef.	C 51.44	H 5.05	N 11.91	S 13.80	Cl 0.43

^{1}H-NMR: Abb. 14, S. 55; δ [ppm]: 9.32m(Pc-H^2); 8.02m(Pc-H^1);
2.58s(CH_3,$DMSO_{frei}$);
-1.18s(CH_3,$DMSO_{koord.}$).

IR: Abb. 12, S. 53.

UV/VIS: ($CHCl_3$), λ_{max} [nm]: 641,580,545sh,313.

TG/DTA: Abb. 15, S. 57.

Der bei der Heißfiltration verbleibende Rückstand wird ebenfalls mit wenig Methanol gewaschen und i.V. bei 70°C getrocknet.
Ausbeute: 0.51 g (17.4 %) $PcRu(DMSO)_2$ (21b); violettes, mikrokristallines Pulver.

$C_{36}H_{28}N_8O_2RuS_2$	Ber. C 56.16	H 3.63	N 14.56	S 8.33	Cl -
(769.9)	Gef. C 56.63	H 3.84	N 14.70	S 8.20	Cl 0.51

IR: Abb. 13, S. 54.

7.3.3. Phthalocyaninatoruthenium(II) (16)

$PcRu(DMSO)_2 \cdot 2DMSO$ (21a) bzw. $PcRu(DMSO)_2$ (21b) wird im Hochvakuum langsam (ca. 5 K/min) auf 330°C erhitzt (Rohrofen oder Metallbad) und die Endtemperatur 5 h beibehalten. Nach Abkühlen wird PcRu (16) in quantitativer Ausbeute als blauschwarzes Pulver erhalten.

$C_{32}H_{16}N_8Ru$	Ber. C 62.63	H 2.63	N 18.26	Cl -	S -
(613.6)	Gef. C 62.69	H 2.59	N 18.23	Cl 0.17	S 0.23

IR: Abb. 16, S. 59.

FIR(PE), [cm^{-1}]: 119,155br,269,300sh,304,377,433,510,572.

MS: m/e (rel.Int.) = 614(40 %, M^+); 128(100, $[C_6H_4(CN)_2]^+$).

7.4. Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit N-Donorliganden

7.4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für

Bis(2-methylpyrazin)phthalocyaninatoruthenium(II) (23a)

Bis(2,6-dimethylpyrazin)phthalocyaninatoruthenium(II) (23b)

Bis(2-ethylpyrazin)phthalocyaninatoruthenium(II) (23c)

Bis(2-t-butylpyrazin)phthalocyaninatoruthenium(II) (23d)

Bis(2-chlorpyrazin)phthalocyaninatoruthenium(II) (23e)

Phthalocyaninatobis(pyridazin)ruthenium(II) (25)

Phthalocyaninatobis(pyrimidin)ruthenium(II) (26)

0.31 g (0.5 mmol) PcRu (16) werden in 20 mmol des flüssigen bzw. geschmolzenen Liganden eingetragen und die Suspension 24 h auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit 50 ml Methanol gewaschen und bei 80°C getrocknet.

Ausbeuten: 65-85 % d.Th.

23a: violettes Pulver

$C_{42}H_{28}N_{12}Ru$	Ber.	C 62.91	H 3.52	N 20.97
(801.8)	Gef.	C 62.43	H 3.41	N 20.79

^{1}H-NMR: Abb. 19, S. 68.

IR: Abb. 28, S. 80.

UV/VIS: Tab. 3, S. 84.

23b: feine, violette Kristalle

$C_{44}H_{32}N_{12}Ru$	Ber.	C 63.68	H 3.89	N 20.26
(829.9)	Gef.	C 62.53	H 3.90	N 19.64

^{1}H-NMR: Abb. 20, S. 68.

IR: Abb. 29, S. 80.

UV/VIS: Tab. 3, S. 84.

23c: feine, violette Kristalle

$C_{44}H_{32}N_{12}Ru$	Ber.	C 63.68	H 3.89	N 20.26
(829.9)	Gef.	C 63.34	H 3.78	N 20.04

^{1}H-NMR: Abb. 21, S. 69.

IR: Abb. 30, S. 81.

UV/VIS: Tab. 3, S. 84.

23d: dunkelblaues Pulver

$C_{48}H_{40}N_{12}Ru$	Ber.	C 65.07	H 4.55	N 18.97
(886.0)	Gef.	C 63.90	H 4.69	N 18.72

^{1}H-NMR: Abb. 22, S. 69.

IR: Abb. 31, S. 81.

UV/VIS: Tab. 3, S. 84.

23e: blau-violettes Pulver

$C_{40}H_{22}Cl_2N_{12}Ru$	Ber.	C 57.01	H 2.63	Cl 8.42	N 19.95
(842.7)	Gef.	C 55.95	H 2.33	Cl 8.39	N 19.78

^{1}H-NMR: Abb. 23, S. 70.

IR: Abb. 32, S. 81.

UV/VIS: Tab. 3, S. 84.

25: feine dunkelviolette Kristalle

$C_{40}H_{24}N_{12}Ru$	Ber.	C 62.09	H 3.13	N 21.72
(773.8)	Gef.	C 61.98	H 3.10	N 21.87

^{1}H-NMR: Abb. 25, S. 76.

IR: Abb. 34, S. 82.

UV/VIS: Tab. 3, S. 84.

26: blau-violettes Pulver

$C_{40}H_{24}N_{12}Ru$	Ber.	C 62.09	H 3.13	N 21.72
(773.8)	Gef.	C 61.69	H 3.25	N 21.47

^{1}H-NMR: Abb. 26, S. 78.

IR: Abb. 35, S. 82.

UV/VIS: Tab. 3, S. 84.

TG: Δ m = 20.3 % Masseverlust (ber. 20.7 %) zwischen 270 und 400°C.

DTA: T_{max} = 360°C, endotherm.

7.4.2. Phthalocyaninatobis(pyrazin)ruthenium(II) (22)

A: 0.62 g (1 mmol) PcRu und 2 g (25 mmol) Pyrazin werden in einer Glasampulle 24 h auf 80°C erhitzt. Aus dem pulverisierten Schmelzkuchen wird das überschüssige Pyrazin mit Methanol ausgewaschen oder bei 60°C im Hochvakuum absublimiert.

Ausbeute: 0.74 g (95 %), violettes Pulver.

B: In eine Lösung von 4 g (50 mmol) Pyrazin in 50 ml Chloroform werden 0.62 g (1 mmol) PcRu eingetragen und die Suspension 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand wie unter A beschrieben aufgearbeitet.

Ausbeute: 0.45 g (58 %), enthält auch Oligomere (vgl. S. 62 f).

$C_{40}H_{24}N_{12}Ru$	Ber.	C 62.09	H 3.13	N 21.72
(773.8)	Gef.	C 61.63	H 2.91	N 21.47

^{1}H-NMR: Abb. 18, S. 67.

IR: Abb. 27, S. 80.

FIR: Abb. 40, S. 97.

UV/VIS: Abb. 36, S. 84; Tab. 3, S. 84.

TG/DTA: Abb. 37, S. 87.

7.4.3. Phthalocyaninato(μ-pyrazin)ruthenium(II) (27)

Phthalocyaninatobis(pyrazin)ruthenium(II) (22) wird in einem Inertgasstrom langsam (ca. 2 K/min) auf 300°C erhitzt. Nach Erreichen der Endtemperatur wird abgekühlt. Man erhält 27 in quantitativer Ausbeute als tiefblaues Pulver.

$[C_{36}H_{20}N_{10}Ru]_n$	Ber.	C 62.33	H 2.91	N 20.19
(693.7)	Gef.	C 60.84	H 2.68	N 19.76

IR: Abb. 38, S. 93.

FIR: Abb. 40, S. 97.

UV/VIS (C_6H_5Cl), λ_{max} [nm]: 796,620.

7.4.4. Bis(4,4'-bipyridin)phthalocyaninatoruthenium(II) (24)

0.62 g (1 mmol) PcRu und 4.7 g (30 mmol) 4,4'-Bipyridin werden in einer Glasampulle 24 h auf 120°C erhitzt. Aus dem pulverisierten Schmelzkuchen wird das überschüssige 4,4'-Bipyridin entweder mit Ethanol ausgewaschen oder bei 90°C im Hochvakuum absublimiert.

Ausbeute: 0.88 g (95 %), violettes Pulver.

$C_{52}H_{32}N_{12}Ru$	Ber.	C 67.45	H 3.48	N 18.15
(926.0)	Gef.	C 66.40	H 3.57	N 18.12

^{1}H-NMR: Abb. 24, S. 70.

IR: Abb. 33, S. 82.

FIR (PE), [cm^{-1}]: 139,162,170,198sh,207,235br,306,327,411,
440,490,514,574.

UV/VIS: Tab. 3, S. 84.

TG: Δm = 16.6 % Masseverlust (ber. für 1 bpy: 16.9 %)
zwischen 225 und 400°C.

DTA: T_{max} = 350°C, endotherm.

7.4.5. (μ-4,4'-bipyridin)phthalocyaninatoruthenium(II) (28)

Bis(4,4'-bipyridin)phthalocyaninatoruthenium(II) (24) wird in einem Inertgasstrom langsam (ca. 2 K/min) auf 400°C erhitzt. Nach Erreichen der Endtemperatur wird abgekühlt. Man erhält 28 in quantitativer Ausbeute als blauviolettes Pulver.

$[C_{42}H_{24}N_{10}Ru]_n$	Ber.	C 65.53	H 3.14	N 18.20
(769.8)	Gef.	C 65.17	H 3.21	N 18.07

IR: Abb. 39, S. 95.

FIR (PE), [cm^{-1}]: 105,145,166br,197sh,202,210,232br,411,
435,575.

UV/VIS (C_6H_5Cl), λ_{max} = 693 nm.

7.5. Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Isocyaniden als axialen Liganden

7.5.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für Bis(t-butylisocyanid)phthalocyaninatoruthenium(II) (29) Bis(cyclohexylisocyanid)phthalocyaninatoruthenium(II) (30) Bis(benzylisocyanid)phthalocyaninatoruthenium(II) (31) Bis(phenylisocyanid)phthalocyaninatoruthenium(II) (32)

In einem zuvor mit Stickstoff gespülten Septumfläschchen werden 0.31 g (0.5 mmol) PcRu (16) im 20fachen Überschuß des flüssigen Liganden suspendiert. Nach beendeter Umsetzung (Reaktionsbedingungen: 29: 24 h, 50°C; 30: 72 h, 25°C; 31: 24 h, 70°C; 32: 24 h, 60°C) wird die Reaktionslösung mit Methanol aufgenommen, der Niederschlag abzentrifugiert, mit ca. 200 ml Methanol gewaschen und im Hochvakuum bei 70°C getrocknet.

Ausbeuten: 60-75 % d.Th.

Die Reinigung von 32 erfolgt durch Soxhlet-Extraktion mit Methanol (5 h) und anschließende Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe I) mit $CHCl_3$ als Elutionsmittel.

Ausbeute: 45 % d.Th.

29: feine violette Kristalle

$C_{42}H_{34}N_{10}Ru$	Ber.	C 64.68	H 4.39	N 17.96
(779.8)	Gef.	C 64.46	H 4.27	N 17.94

^{1}H-NMR: Abb. 41, S. 101.

^{13}C-NMR: Abb. 45, S. 107.

IR: Abb. 49, S. 111.

UV/VIS: Tab. 7, S. 116.

MS(FD): m/e = 780 (M^+); 697 (M^+ - (t-buNC)).

30: violette Kristalle

$C_{46}H_{38}N_{10}Ru$	Ber.	C 66.41	H 4.60	N 16.84
(831.9)	Gef.	C 66.99	H 4.98	N 16.54

^{1}H-NMR: Abb. 42, S. 102.

^{13}C-NMR: Abb. 46, S. 107.

IR: Abb. 50, S. 112.

UV/VIS: Tab. 7, S. 116.

MS(FD): m/e = 832 (M^+); 723 (M^+-(c-hxNC));
1446 ($[PcRu(c\text{-}hxNC)]_2^+$).

31: violettes Pulver

$C_{48}H_{40}N_{10}Ru$	Ber.	C 67.99	H 3.57	N 16.52
(847.9)	Gef.	C 68.03	H 3.59	N 16.70

^{1}H-NMR: Abb. 43, S. 103.

^{13}C-NMR: Abb. 47, S. 108.

IR: Abb. 51, S. 112.

UV/VIS: Tab. 7, S. 116.

MS(FD): 848 (M^+); 731 (M^+ - bzNC).

32: feine violette Kristalle

$C_{46}H_{26}N_{10}Ru$	Ber.	C 67.39	H 3.20	N 17.09
(819.8)	Gef.	C 67.27	H 3.13	N 16.84

^{1}H-NMR: Abb. 44, S. 103.

^{13}C-NMR: Abb. 48, S. 108.

IR: Abb. 52, S. 112.

UV/VIS: Tab. 7, S. 116.

MS(FD): m/e = 820 (M^+); 717 (M^+-phNC).

7.5.2. 1,4-Diisocyanobenzol[183)]

5 g (30.5 mmol) N,N'-(p-Phenylen)diformamid[182)] werden in 21 ml Triethylamin und 23 ml Methylenchlorid suspendiert. Bei 0°C werden innerhalb 45 min 6.1 g (61 mmol) Phosgen, gelöst in 32 ml Toluol, zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die braune Reaktionslösung mit 30 ml Wasser versetzt, die wäßrige Phase mit Hilfe eines hydrophobierten Filters abgetrennt und mehrmals mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei 30°C entfernt. Das braune Rohprodukt wird durch Hochvakuumsublimation (0.13 Pa, 60°C) gereinigt.

Ausbeute: 2.6 g (67 %) 1,4-Diisocyanobenzol; farblose Kristalle, Fp. 95°C (langsame Zersetzung).

$C_8H_4N_2$	Ber.	C 74.99	H 3.15	N 21.87
(128.1)	Gef.	C 75.08	H 3.21	N 21.79

IR(KBr), [cm^{-1}]: 448,528,631,673,851,1028,1183,1287,1482, 1503,2130,3040,3090.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.41 ppm (s, Ar-H).

MS: m/e (rel. Int.) = 128 (100,M^+); 101(50,M^+-HCN); 76(15,M^+-C_2N_2).

7.5.3. 1,3-Diisocyanobenzol[183)]

Ausgehend von N,N'-(m-Phenylen)diformamid[210)] erfolgt die Darstellung und Reinigung von 1,3-Diisocyanobenzol analog der für das 1,4-Isomere angegebenen Vorschrift (vgl. 7.5.2.).

Ausbeute: 2.3 g (59 %) 1,3-Diisocyanobenzol; farblose Kristalle, Fp. 80°C (rasche Zersetzung).

$C_8H_4N_2$	Ber.	C 74.99	H 3.15	N 21.87
(128.1)	Gef.	C 74.36	H 3.21	N 21.55

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.42 ppm (m, Ar-H).

IR (KBr), [cm^{-1}]: 459,478,674,792,888,910,1090,1131,1228, 1313,1432,1447,1475,1488,1586,1597,1608, 2115,2135,2145,3070,3100.

MS: m/e (rel. Int.) = 128(100,M^+); 101(57,M^+-HCN); 76(11,M^+-C_2N_2).

7.5.4. Bis(1,4-Diisocyanobenzol)phthalocyaninatoruthenium(II) (33)
Bis(1,3-Diisocyanobenzol)phthalocyaninatoruthenium(II) (34)

In einer Lösung von 1 g (7.8 mmol) 1,4-Diisocyanobenzol bzw. 1,3-Diisocyanobenzol in 50 ml Chloroform werden 0.1 g (0.16 mmol) PcRu (16) suspendiert und das Gemisch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert, das tiefblaue Filtrat auf 1/3 des ursprünglichen Volumens eingeengt und mit ca. 25 ml n-Hexan versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei 70°C getrocknet.

33: 0.12 g (85 %), blauviolettes Pulver, enthält eventuell Dimere bzw. niedere Oligomere (vgl. Kap. 4.4.3.)

^{1}H-NMR: Abb. 53, S. 119.

IR: Abb. 56, S. 126.

FIR (PE), [cm^{-1}]: 122,192,197sh,230br,308,320,389,415,439, 507,522,574.

UV/VIS (C_6H_5Cl), λ_{max} [nm]: 644,619sh,583,357,310.

34: 0.11 g (80 %), violettes Pulver, enthält eventuell Dimere bzw. niedere Oligomere (vgl. Kap. 4.4.3.)

^{1}H-NMR: Abb. 54, S. 120, 121.

IR: Abb. 58, S. 129.

FIR (PE), [cm^{-1}]: 122sh,133,161,198,303,318,390,436,478sh, 495,504sh,574.

UV/VIS (C_6H_5Cl), λ_{max} [nm]: 645,620sh,585,356,310.

7.5.5. (μ-1,4-Diisocyanobenzol)phthalocyaninatoruthenium(II) (35)
(μ-1,3-Diisocyanobenzol)phthalocyaninatoruthenium(II) (36)

In eine Lösung von 0.14 g (1.1 mmol) 1,4-Diisocyanobenzol bzw. 1,3-Diisocyanobenzol in 70 ml Aceton werden 0.62 g (1 mmol) PcRu eingetragen und die Suspension 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung zentrifugiert, der Rückstand mit 200 ml Aceton gewaschen und i.V. bei 70°C getrocknet.

35: 0.71 g (95 %), feines, blau-schwarzes Pulver.

$[C_{40}H_{20}N_{10}Ru]_n$	Ber.	C 64.77	H 2.72	N 18.89
(741.7)	Gef.	C 63.60	H 2.80	N 17.95

IR: Abb. 57, S. 126.

FIR (PE), [cm^{-1}]: 127sh,139,205,211,222,305,319,390,437, 508,536,576.

UV/VIS (C_6H_5Cl), λ_{max} [nm]: 639,619sh,582,395,360,309.

TG: Δ m = 17.6 % Masseverlust (ber. 17.3 %) zwischen 210 und 500°C.

DTA: T_{max} = 295°C, endotherm.

36: 0.67 g (90 %), blau-violettes Pulver.

$[C_{40}H_{20}N_{10}Ru]_n$	Ber.	C 64.77	H 2.72	N 18.89
(741.7)	Gef.	C 63.62	H 2.72	N 18.72

IR: Abb. 59, S. 129.

FIR (PE), [cm^{-1}]: 176,202,305,319,388,436,489,504sh,574.

UV/VIS (C_6H_5Cl), λ_{max} [nm]: 640,584,355,309.

7.6. Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit 1,4-Dithian und Thianthren

7.6.1. Bis(1,4-dithian)phthalocyaninatoruthenium(II) (37)

Ein Gemisch aus 0.31 g (0.5 mmol) PcRu (16) und 1.2 g (10 mmol) 1,4-Dithian wird 24 h bei 125°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Schmelzkuchen zerkleinert, mit ca. 200 ml Ether ausgewaschen und der Rückstand im Hochvakuum 5 h auf 190°C erhitzt.

Ausbeute: 0.42 g (98 %), tiefblaues Pulver.

$C_{40}H_{32}N_8RuS_4$	Ber.	C 56.25	H 3.78	N 13.12	S 15.02
(854.1)	Gef.	C 55.86	H 3.53	N 13.11	S 14.67

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ [ppm]: 9.22 m (Pc-H^2); 7.96 m (Pc-H^1).

IR: Abb. 63, S. 139.

FIR (PE), [cm^{-1}]: 141br,159,189,193,223,303,325,330,384, 405,440,488,510,573.

UV/VIS (C_6H_5Cl), λ_{max} [nm]: 643,587,380sh,319.

TG/DTA: Abb. 61, S. 134.

7.6.2. (μ-1,4-Dithian)phthalocyaninatoruthenium(II) (39)

Ca. 300 mg Bis(1,4-dithian)phthalocyaninatoruthenium(II) (37) werden in einem Inertgasstrom langsam (2 K/min; 20 ml N_2/min) auf 320°C erhitzt und die Endtemperatur 30 min beibehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 39 in quantitativer Ausbeute als violettes Pulver.

$[C_{36}H_{24}N_8RuS_2]_n$	Ber.	C 58.92	H 3.30	N 15.27	S 8.74
(733.8)	Gef.	C 58.90	H 3.22	N 15.40	S 8.79

IR: Abb. 65, S. 139.

FIR (PE), [cm^{-1}]: 122,139,151,193,232,301,400,435,508,574.

UV/VIS (C_6H_5Cl), λ_{max} [nm]: 695,656.

7.6.3. Phthalocyaninatobis(thianthren)ruthenium(II) (38)

Ein Gemisch aus 0.31 g (0.5 mmol) PcRu (16) und 1.08 g (5 mmol) Thianthren wird unter Rühren 50 h auf 170°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Schmelzkuchen zerkleinert, mit ca. 200 ml Ether ausgewaschen und der Rückstand bei 70°C getrocknet.

Ausbeute: 0.45 g (86 % d.Th.), dunkelblaues Pulver.

$C_{56}H_{32}N_8RuS_4$	Ber.	C 64.28	H 3.08	N 10.71	S 12.26
(1046.2)	Gef.	C 63.72	H 3.04	N 10.91	S 12.24

^{1}H-NMR: Abb. 60, S. 133; δ [ppm]: 9.02 m (Pc-H^2); 7.85 m (Pc-H^1); 6.5-5.9 m ($H^{b,c,d}$); 4.07 d, $J_{ab} \simeq$ 7 Hz (H^a).

IR: Abb. 64, S. 139.

FIR (PE), [cm^{-1}]: 122,139,152,177,194,245,308,324,340,399, 421,438,447,460,496,510,540,557,573.

UV/VIS (C_6H_5Cl), λ_{max} [nm]: 651,590,305.

TG/DTA: Abb. 62, S. 136.

7.6.4. Phthalocyaninato(μ-thianthren)ruthenium(II) (40)

In einer Lösung von 0.24 g (1.1 mmol) Thianthren in 50 ml Benzol werden 0.62 g (1 mmol) PcRu suspendiert und das Gemisch 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung zentrifugiert, der Rückstand mit 50 ml Benzol und 100 ml Ether gewaschen und bei 70°C getrocknet. Zur Entfernung von eingeschlossenem Benzol wird die Substanz 5 h im Hochvakuum auf 150°C erhitzt.

Ausbeute: 0.69 g (83 %), feine violette Kristalle.

$[C_{44}H_{24}N_8RuS_2]_n$	Ber.	C 63.67	H 2.91	N 13.50	S 7.73
(829.9)	Gef.	C 63.10	H 3.11	N 12.82	S 7.73

IR: Abb. 66, S. 139.

FIR (PE), [cm^{-1}]: 126,172,194,304,402,442,458,510,527,557, 573.

UV/VIS (C_6H_5Cl), λ_{max} [nm]: 694,625.

TG: Δ m = 26.2 % Masseverlust (ber. 26.1 %) zwischen 250 und 360°C.

DTA: T_{max} = 330°C, endotherm.

7.7. Synthesen zum Tetra-t-butylphthalocyaninato-ruthenium(II)-System

7.7.1. 4(5)-t-Butyl-o-cyanobenzamid (48)

Ein Gemisch auf 50 g (0.23 mol) 4-t-Butylphthalamid[111,121a,133] (46), 40 ml (0.7 mol) Eisessig und 45 ml (0.48 mol) Acetanhydrid wird 1 h auf 120°C erhitzt und das entstandene orangefarbene Öl im Wasserstrahlvakuum bei 100°C eingeengt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der zähflüssige Rückstand mit 50 ml Toluol und 100 ml Wasser versetzt, die gelbe organische Phase abgetrennt und solange mit Wasser ausgeschüttelt, bis ein Niederschlag aus der organischen Phase ausfällt. Das farblose Produkt wird abgesaugt, aus Toluol umkristallisiert und i.V. bei 60°C getrocknet.

Ausbeute: 9.5 g (19.4 %) 4(5)-t-Butyl-o-cyanobenzamid, farblose Nadeln, Fp. 157°C.

$C_{12}H_{14}N_2O$	Ber.	C 71.26	H 6.98	N 13.85
(202.3)	Gef.	C 70.87	H 6.99	N 13.72

IR: Abb. 67, S. 146.

^{1}H-NMR: Abb. 68, S. 146; δ [ppm]: 7.88-7.59 m (Ar-H), 6.42 br (NH_2); 1.32 s (CH_3).

MS, m/e (rel. Int.) = 202(25 %,M^+); 187(100,M^+-CH_3); 186(5, M^+-NH_2); 159(31, M^+-CH_3,$-C_2H_4$).

7.7.2. Tetra-t-butylphthalocyaninatobis(pyridin)ruthenium(II) (49)

0.5 g (1.9 mmol; x = 3) $RuCl_3 \cdot xH_2O$, 5 g (25 mmol) 4(5)-t-Butyl-o-cyanobenzamid (48) und 2 g Naphthalin werden in einem Mörser innig verrieben und das Substanzgemisch unter N_2-Schutz möglichst rasch auf 290°C erhitzt. Nach 30 min Reaktionsdauer wird das Naphthalin im Stickstoffstrom absublimiert und der verbleibende Rückstand mit 120 ml Pyridin 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die tiefblaue Lösung filtriert, das Filtrat mit 30 ml Wasser versetzt, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert und i.V. bei 80°C getrocknet. Das tiefblaue Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral, Akt.stufe I) mit $CHCl_3$ als Elutionsmittel gereinigt und anschließend im Hochvakuum bei 100°C getrocknet.

Ausbeute: 0.55 g (29.3 %) Tetra-t-butylphthalocyaninatobis(pyridin)ruthenium(II); violettes Pulver.

$C_{58}H_{58}N_{10}Ru$	Ber.	C 69.92	H 5.87	N 14.06
(996.2)	Gef.	C 69.80	H 5.91	N 14.07

IR: Abb. 69, S. 149.

^{1}H-NMR: Abb. 70, S. 150; δ [ppm]: 9.18-9.13, 4 s ($Pc\text{-}H^{2'}$); 9.06-9.01, 4 d, 8 Hz ($Pc\text{-}H^{2}$); 7.93, 3 d, 8 Hz ($Pc\text{-}H^{1}$); 5.99 m (H^{c}); 5.18 m (H^{b}); 2.44 m (H^{a}); 1.72-1.71, 4 s (CH_3).

^{13}C-NMR: Abb. 72, S. 154; δ [ppm]: 151.4($C^{1'}$); 150.0(C^{a});
144.3br($C^{4,4'}$); 140.6($C^{3'}$);
138.1(C^{3}); 132.7(C^{c});
125.4(C^{1}); 122.3(C^{b});
121.1(C^{2}); 117.9($C^{2'}$);
35.5($\underline{C}(CH_3)_3$); 32.1 ($C(\underline{C}H_3)_3$).

MS: m/e (rel.Int.) = 838(10 %,M^+-2py); 823(2,-CH_3);
808(5,-2CH_3); 793(5,-3CH_3); 778(4,-4CH_3).

UV/VIS ($CHCl_3$), λ_{max} [nm]: 631,580sh,379,315.

8. LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1) P.J. Flory, Pure Appl. Chem., 50, 255 (1978).
2) H. Naarmann, Angew. Makromol. Chem., 109/110, 295 (1982).
3) A.R. Blythe (Hrsg.), Electrical Properties of Polymers, Cambridge University Press, Cambridge 1980.
4) N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Oxford University Press, Oxford 1979.
5) F.L. Vogel, Synth. Met., 1, 1 (1979).
6) E.B. Yagubskii, M.L. Khidekel, Russ. Chem. Rev., 41, 1011 (1972).
7) T.W. Thomas, A.E. Underhill, Chem. Soc. Rev., 1, 39 (1972).
8) A.F. Garito, A.J. Heeger, Acc. Chem. Res., 7, 232 (1974).
9) E.P. Goodings, Endeavour, 34, 123 (1975).
10) A.D. Yoffe, Chem. Soc. Rev., 5, 51 (1976).
11) E.P. Goodings, Chem. Soc. Rev., 5, 95 (1976).
12) J.S. Miller, A.J. Epstein, Prog. Inorg. Chem., 20, 1 (1976).
13) J.H. Perlstein, Angew. Chem., 89, 534 (1977).
14) Z.G. Soos, J. Chem. Educ., 55, 546 (1978).
15) J.B. Torrance, Acc. Chem. Res., 12, 79 (1979).
16) G. Koßmehl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 417 (1979).
17) A.J. Epstein, J.S. Miller, Scient. Amer., 10, 52 (1979); Spektr. Wiss., 12, 63 (1979).
18) M. Hanack, Nachr. Chem. Techn., 28, 632 (1980).
19) J. Mort, Science, 208, 819 (1980).
20) G.B. Street, T.C. Clarke, IBM J. Res. Develop., 25, 51 (1981).
21) G. Wegner, Angew. Chem., 93, 352 (1981).
22) M.L. Khidekel, E.L. Zhilyaeva, Synth. Met., 4, 1 (1981).
23) K. Bechgaard, D. Jérome, Spektr. Wiss., 9, 38 (1982).
24) M. Hanack, G. Pawlowski, Naturwiss., 69, 266 (1982).

25) K.J. Wynne, G.B. Street, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21, 23 (1982).
26) J.A. Ibers, L.J. Pace, J. Martinsen, B.M. Hoffman, Struct. Bonding 50, 1 (1982).
27) D. Wöhrle, Adv. Polym. Sci., 50, 47 (1983).
28) B.M. Hoffman, J.A. Ibers, Acc. Chem. Res., 16, 15 (1983).
29) M. Hanack, Chimia, 37, 238 (1983).
30) H.G. Schuster (Hrsg.), One-Dimensional Conductors, Lecture Notes in Physics, 34, Springer, New York 1975.
31) H.J. Keller (Hrsg.), Low Dimensional Cooperative Phenomena, Plenum Press, New York 1977.
32) H.J. Keller (Hrsg.), Chemistry and Physics of One Dimensional Metals, Plenum Press, New York 1977.
33) J.S. Miller, A.J. Epstein (Hrsg.), Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials, Ann. N.Y. Acad. Sci., 313, New York 1978.
34) W.E. Hatfield (Hrsg.), Molecular Metals, Plenum Press, New York 1979.
35) L. Alcacer (Hrsg.), The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht 1980.
36) K. Carneiro (Hrsg.), Proceedings from the International Conference on Low Dimensional Synthetic Metals, Chem. Scripta, 17 (1981).
37) Mater. Sci. Vol. VII, 1981.
38) A.J. Epstein, E.M. Conwell (Hrsg.), Proceedings of the International Conference on Low Dimensional Conductors, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vols. 77, 79, 81, 83, 85, 86 (1982).
39) Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 73 (1982).
40) T.J. Devreese, R.P. Evrard, V.E. Van Doren (Hrsg.), Highly Conducting One-Dimensional Solids, Plenum Press, New York 1979.
41) C. Hamann, J. Hein, H. Burghardt, Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter, F. Vieweg, Braunschweig 1981.

42) R.B. Seymour (Hrsg.), Conductive Polymers, Plenum Press, New York 1981.

43) J.S. Miller (Hrsg.), Extended Linear Chain Compounds, Vols. 1-3, Plenum Press, New York 1982.

44) F.L. Vogel (Hrsg.), Synthetic Metals, Elsevier Sequoia S.A., Lausanne 1979.

45a) K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, H.J. Pedersen, N. Thorup, Solid State Commun., 33, 1119 (1980).

b) D. Jérome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, J. Phys. Lett., 41, L 95 (1980).

c) M. Ribault, G. Benedek, D. Jérome, K. Bechgaard, J. Phys. Lett., 41, L 397 (1980).

d) K. Bechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C.S. Jacobsen, H.J. Pedersen, J.C. Scott, J. Am. Chem. Soc., 103, 2440 (1981).

e) K. Bechgaard, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 79, 1 (1982).

46) W.A. Little, Phys. Rev., A 134, 1416 (1964).

47) E. Berkcan, L.N. Cooper, J. Less Comm. Met., 62, 349 (1978).

48) F. Gutmann, L.E. Lyons, Organic Semiconductors, J. Wiley & Sons, New York 1967.

49) Zur Bedeutung von Ionenleitern vgl. Nachr. Chem. Techn., 26, 310 (1978).

50) H. Meier, Topics in Current Chem., 61, 85 (1976).

51) Eine umfassende Darstellung dieser Thematik hinsichtlich der Anwendbarkeit der unterschiedlichen Modellvorstellungen unter Einbeziehung experimenteller Kriterien findet sich in loc. cit. 48).

Zu mechanistischen Vorstellungen über den Ladungstransport in eindimensionalen Systemen am Beispiel von Phthalocyaninato- bzw. Porphinatonickelverbindungen vgl. loc. cit. 28) sowie die dort zitierte Literatur.

52) Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 4. Aufl., R. Oldenbourg Verlag, München 1976.

53a) D.D. Eley, Nature, 162, 819 (1948).
b) A.T. Wartanjan, Zh. Fiz. Khim., 22, 769 (1948).
54) Eine Zusammenstellung der bis 1967 publizierten Daten findet sich in loc. cit. 48), Tab. 8.2 - 8.4.
55) K.J. Beales, D.D. Eley, D.J. Hazeldine, T.F. Palmer in: H. Kropf, F. Steinbach (Hrsg.), Katalyse an Phthalocyaninen, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972.
56) M.A. Abkowitz, A.I. Lakatos, J. Chem. Phys., 57, 5033 (1972).
57) J. Assour, S.E. Harrison, J. Phys. Chem., 68, 872 (1964).
58) S.E. Harrison, K.H. Ludewig, J. Chem. Phys., 45, 343 (1966).
59) K. Ukei, Acta Cryst., B 29, 2290 (1973).
60) Y. Iyechika, K. Yakushi, I. Ikemoto, H. Kuroda, Acta Cryst., B 38, 766 (1982).
61) C. Hamann, Organische Festkörper und organische dünne Schichten, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1978.
62) W. Hiller, J. Strähle, W. Kobel, M. Hanack, Z. Kristall., 159, 173 (1982).
63) G. Meyer, D. Wöhrle in loc. cit. 37), S. 265.
64) B.D. Berezin, V.G. Vopian, Coordination Chemistry of Porphyrins and Phthalocyanines, J. Wiley & Sons, New York 1981.
65) A. Epstein, B. Wildi, J. Chem. Phys., 32, 324 (1960).
66) H. Inoue, Y. Kida, E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 41, 684 (1968).
67) H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz, E. Zimmerhackl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 77, 843 (1973).
68) R. Bannehr, N. Jaeger, G. Meyer, D. Wöhrle, Makromol. Chem., 182, 2633 (1981).
69) J.L. Petersen, C.J. Schramm, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 99, 286 (1977).
70) C.J. Schramm, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, T.J. Marks, Science, 200, 47 (1978).

71) C.J. Schramm, R.P. Scaringe, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 102, 6702 (1980).

72) J. Martinsen, R.L. Greene, S.M. Palmer, B.M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 105, 677 (1983).

73) J. Martinsen, L.J. Pace, T.E. Phillips, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 104, 83 (1982).

74) L.J. Pace, J. Martinsen, A. Ulman, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, J. Am. Chem.Soc., 105, 2612 (1983).

75) T.E. Phillips, R.P. Scaringe, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 102, 3435 (1980).

76) C.L. Honeybourne, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 744.

77) L.J. Pace, A. Ulman, J.A. Ibers, Inorg. Chem., 21, 199 (1982).

78a) R.D. Joyner, M.E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 82, 5790 (1960).

b) J.E. Owen, M.E. Kenney, Inorg. Chem., 1, 334 (1962).

c) W.J. Kroenke, L.E. Sutton, R.D. Joyner, M.E. Kenney, Inorg. Chem., 2, 1064 (1963).

79a) G. Meyer, D. Wöhrle, Makromol. Chem., 175, 714 (1974).

b) M. Hartmann, G. Meyer, D. Wöhrle, Makromol. Chem., 176, 831 (1975).

c) G. Meyer, M. Hartmann, D. Wöhrle, Makromol. Chem., 176, 1919 (1975).

80) K.F. Schoch, B.R. Kundalkar, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 101, 7071 (1979).

81) C.W. Dirk, J.W. Lyding, K.F. Schoch, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, Org. Coat. Plast. Chem., 43, 646 (1980).

82) T.J. Marks, K.F. Schoch, B.R. Kundalkar, Synth. Met ., 1, 337 (1979).

83) B.N. Diel, T. Inabe, J.W. Lyding, K.F. Schoch, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 124 (1982).

84) C.W. Dirk, E.A. Mintz, K.F. Schoch, T.J. Marks, J. Macromol. Sci.-Chem., A 16, 275 (1981).

85) D.R. Swift, Ph.D. Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland 1970.
86) C.W. Dirk, T. Inabe, K.F. Schoch, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 105, 1539 (1983).
87) L.B. Coleman, Rev. Sci. Instrum., 49, 58 (1978).
88) B.N. Diel, T. Inabe, J.W. Lyding, K.F. Schoch, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 105, 1551 (1983).
89) P.M. Kuznesof, K.J. Wynne, R.S. Nohr, M.E. Kenney, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 121.
90) P.M. Kuznesof, R.S. Nohr, K.J. Wynne, M.E. Kenney, J. Macromol. Sci.-Chem., A 16, 299 (1981).
91) R.S. Nohr, P.M. Kuznesof, K.J. Wynne, M.E. Kenney, P.G. Siebenman, J. Am. Chem. Soc., 103, 4371 (1981).
92) R.S. Nohr, K.J. Wynne, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 1210.
93) H.-J. Uth, D. Wöhrle, Bremer Briefe zur Chemie, 2, 5 (1978).
94a) M. Hanack, J. Metz, G. Pawlowski, DE 31 19 392 A 1, 15.5.1981.
b) J. Metz, G. Pawlowski, M. Hanack, Z. Naturforsch., 38 b, 378 (1983).
95) M. Hanack, F.F. Seelig, J. Strähle, Z. Naturforsch., 34 a, 983 (1979).
96) F.F. Seelig, Z. Naturforsch., 34 a, 986 (1979).
97) F.F. Seelig, Z. Naturforsch., 37 a, 1158 (1982).
98) R.P. Linstead, M. Whalley, J. Chem. Soc., 1952, 4839.
99a) M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawlowski, L.R. Subramanian, J. Organomet. Chem., 204, 315 (1981).
b) M. Hanack, J. Metz, G. Pawlowski, Chem. Ber., 115, 2836 (1982).
100) H.-J. Schulze, M. Hanack, Veröffentlichung in Vorbereitung.
101) R. Taube, H. Drevs, Z. Anorg. Allg. Chem., 429, 5 (1977).
102) O. Schneider, M. Hanack, Angew. Chem., 92, 391 (1980).

103) B.N. Diel, T. Inabe, N.K. Jaggi, J.W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, L.H. Schwartz, Veröffentlichung in Vorbereitung.
104) O. Schneider, M. Hanack, Chem. Ber., 116, 2088 (1983).
105) O. Schneider, Dissertation, Tübingen 1983.
106) O. Schneider, M. Hanack, Angew. Chem. Suppl., 1982, 41.
107) U. Keppeler, Diplomarbeit, Tübingen 1982.
108) O. Schneider, J. Metz, M. Hanack, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 81, 273 (1982).
109) J. Metz, M. Hanack, Nouv. J. Chim., 5, 541 (1981).
110) J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, Inorg. Chem., im Druck.
111) J. Metz, Dissertation, Tübingen 1983.
112) J. Metz, M. Hanack, J. Am. Chem. Soc., 105, 828 (1983).
113) O. Schneider, M. Hanack, Veröffentlichung in Vorbereitung.
114) K. Kasuga, M. Tsutsui, Coord. Chem. Rev., 32, 67 (1980).
115) K.M. Smith (Hrsg.), Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier, Amsterdam 1975.
116) F.H. Moser, A.L. Thomas, Phthalocyanine Compounds, Reinhold Publishing Corporation, New York 1963.
117) A.B.P. Lever, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 7, 27 (1965).
118) G. Booth, Phthalocyanines, in: K. Venkatamaran (Hrsg.), Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. 5, Academic Press, New York, London 1971.
119) R. Sappok, Phthalocyanine, in: Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 18, München 1980.
120) E.G. Meloni, L.R. Ocone, B.P. Block, Inorg. Chem., 6, 424 (1967).
121a) G. Pawlowski, Dissertation, Tübingen 1981.
b) G. Pawlowski, M. Hanack, Synthesis, 1980, 287.
c) G. Pawlowski, M. Hanack, Synth. Commun., 11, 351 (1981).

122) J. Metz, Diplomarbeit, Tübingen 1979.
123) F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch, H. Vollmann, W. Wolf, Angew. Chem., 68, 133 (1956).
124) C.E. Dent, R.P. Linstead, A.R. Lowe, J. Chem. Soc., 1934. 1033.
125a) J.M. Robertson, R.P. Linstead, C.E. Dent, Nature 135, 506 (1935).
b) J.M. Robertson, I. Woodward, J. Chem. Soc., 1937, 219.
c) J.M. Robertson, I. Woodward, J. Chem. Soc., 1940, 36.
126) R. Mason, G.A. Williams, P.E. Fielding, J. Chem. Soc. Dalton, 1979, 676.
127) M.K. Friedel, B.F. Hoskins, R.L. Martin, S.A. Mason, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1970, 400.
128) D. Rogers, R.S. Osborn, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1971, 840.
129) B. Honigmann, H.-U. Lenné, R. Schrödel, Z. Kristall., 122, 185 (1965).
130) C.J. Brown, J. Chem. Soc. A, 1968, 2488.
131) J.F. Myers, G.W. Rayner Canham, A.B.P. Lever, Inorg. Chem., 14, 461 (1975).
132) R. Taube, Pure Appl. Chem., 38, 427 (1974).
133) S.A. Mikhalenko, S.V. Barkanova, O.L. Lebedev, E.A. Luk'yanets, J. Gen. Chem. USSR, 41, 2770 (1971).
134) L.J. Velenyi, Ph.D. Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland 1976.
135) J.E. Maskasky, M.E. Kenney, J.Am. Chem. Soc., 95, 1443 (1973).
136) K. Mitulla, Dissertation, Tübingen 1981.
137a) P.C. Krueger, Ph.D. Thesis, Case Institute of Technology, 1963.
b) P.C. Krueger, M.E. Kenney, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 303 (1963).
138) I.M. Keen, B.W. Malerbi, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1311 (1965).
139) L.J. Boucher, P. Rivera, Inorg. Chem., 19, 1816 (1980).
140) S. Omiya, M. Tsutsui, E.F. Meyer, I. Bernal, D.L. Cullen, Inorg. Chem., 19, 134 (1980).

141) N.P. Farrell, A.J. Murray, J.R. Thornback, D.H. Dolphin, B.R. James, Inorg. Chim. Acta, 28, L144 (1978).
142) D. Dolphin, B.R. James, A.J. Murray, J.R. Thornback, Can. J. Chem., 58, 1125 (1980).
143) C.K. Choy, J.R. Mooney, M.E. Kenney, J. Magn. Reson., 35, 1 (1979).
144) A.R. Davies, F.W.B. Einstein, N.P. Farrell, B.R. James, R.S. McMillan, Inorg. Chem., 17, 1965 (1978).
145) F. Calderazzo, G. Pampaloni, D. Vitali, I. Collamati, G. Dessy, V. Fares, J. Chem. Soc. Dalton, 1980, 1965.
146a) J.N. Esposito, J.E. Lloyd, M.E. Kenney, Inorg. Chem., 5, 1979 (1966).
b) T.R. Janson, A.R. Kane, J.F. Sullivan, K. Knox, M.E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 91, 5210 (1969).
c) A.R. Kane, J.F. Sullivan, D.H. Kenny, M.E. Kenney, Inorg. Chem., 9, 1445 (1970).
d) J.E. Maskasky, J.R. Mooney, M.E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 94, 2132 (1972).
147) Y.B. Vysotsky, V.A. Kuzmitsky, K.N. Solovyov, Theoret. Chim. Acta, 59, 467 (1981).
148) A.R. Kane, Ph. D. Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland 1969.
149) T.J. Marks, D.R. Stojakovic, J. Am. Chem. Soc., 100, 1695 (1978).
150a) D.K. Lavallee, E.B. Fleischer, J. Am. Chem. Soc., 94, 2583 (1972).
b) C.G. Johnson, R.E. Shepherd, Inorg. Chem., 22, 1117 (1983).
151) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1981.
152) D.F. Evans, J. Chem. Soc., 1959, 2003.
153a) T. Kobayashi, F. Kurokawa, N. Uyeta, E. Suito, Spectrochim. Acta, 26 A, 1305 (1970).
b) T. Kobayashi, ibid., 1313.

154) J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, Spectrochim. Acta, 38 A, 1265 (1982).

155) L.J. Boucher in: G.A. Melson (Hrsg.), Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York 1979.

156) P. Ford, De F.P. Rudd, R. Gaunder, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 90, 1187 (1968).

157a) B.W. Dale, Trans. Faraday Soc., 65, 331 (1969).

b) A.B.P. Lever, S.R. Pickens, P.C. Minor, S. Licoccia, B.S. Ramaswamy, K. Magnell, J. Am. Chem. Soc., 103, 6800 (1981).

c) G.V. Quedraogo, C. More, Y. Richard, D. Benlian, Inorg. Chem., 20, 4387 (1981).

158) Zur Darstellung entsprechender (paramagnetischer!) Dimere mit substituierten Porphinen als äquatorialen Liganden durch Vakuumpyrolyse von $OEPRu(py)_2$ bzw. $TPPRu(py)_2$ sowie deren Charakterisierung vgl.: J.P. Collman, C.E. Barnes, T.J. Collins, P.J. Brothers, J. Am. Chem. Soc., 103, 7030 (1981).

159) U. Keppeler, Arbeiten zur Dissertation.

160) C. Creutz, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 91, 3988 (1969).

161) Hierzu vgl. eine Auswahl neuerer Originalarbeiten:

a) E. Krausz, C. Burton, J. Broomhead, Inorg. Chem., 20, 434 (1981).

b) K.K. Cloninger, R.W. Callahan, ibid., 1611.

c) M. Tanner, A. Ludi, ibid., 2348.

d) J.E. Sutton, H. Taube, ibid., 3125.

sowie den Übersichtsartikel:

e) W. Kaim, Angew. Chem., 95, 201 (1983).

162) M.J. Powers, T.J. Meyer, Inorg. Chem., 17, 2955 (1978).

163) R.C. Lord, A.L. Marston, F.A. Miller, Spectrochim. Acta, 9, 113 (1957).

164a) M. Goldstein, W.D. Unsworth, Spectrochim. Acta 27 A, 1055 (1971).

b) S.A. Adeyemi, E.C. Johnson, F.J. Miller, T.S. Meyer, Inorg. Chem., 12, 2371 (1973).

c) J. Zarembowitch, L. Sebagh, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 4113 (1973).

d) J. Zarembowitch, L. Bokobza-Sebagh, Spectrochim. Acta, 32 A, 605 (1976).

165) F. Kubel, J. Strähle, Z. Naturforsch., 36b, 441 (1981).

166) F. Kubel, J. Strähle, Z. Naturforsch., 37b, 272 (1982).

167) A.I. Popov, J.C. Marshall, F.B. Stute, W.B. Person, J. Am. Chem. Soc., 83, 3586 (1961).

168) M.M. Doeff, D.A. Sweigart, Inorg. Chem., 20, 1683 (1981).

169) J.-H. Fuhrhop, M. Baccouche, M. Bünzel, Angew. Chem., 92, 320 (1980).

170) Monographien und Übersichtsartikel:

a) L. Malatesta, F. Bonati, Isocyanide Complexes of Metals, J. Wiley & Sons, London 1969.

b) A. Vogler, Coordinated Isonitriles, in: I. Ugi (Hrsg.), Isonitrile Chemistry, Academic Press, New York, London 1971.

c) P.M. Treichel, Transition Metal-Isocyanide Complexes, in: F.G.A. Stone und R. West (Hrsg.), Advances in Organometallic Chemistry, Vol. II, Academic Press, New York, London 1973.

d) F. Bonati, G. Minghetti, Inorg. Chim. Acta, 9, 95 (1974).

e) W.P. Fehlhammer, Nachr. Chem. Techn., 30, 187 (1982).

171a) J.J. Watkins, A.L. Balch, Inorg. Chem., 14, 2720 (1975).

b) D.V. Stynes, Inorg. Chem., 16, 1170 (1977).

172) F. Pomposo, D. Carruthers, D.V. Stynes, Inorg. Chem., 21, 4245 (1982).

173) R. Appel, R. Kleinstück, K.-D. Ziehn, Angew. Chem., 83, 143 (1971).

174) J.D. Kuntz jr., P.v.R. Schleyer, A. Allerhand, J. Chem. Phys., 35, 1533 (1961).

175) W.Z. Heldt, Inorg. Chem., 2, 1048 (1963).

176a) J.A. Connor, T.J. Meyer, B.P. Sullivan, Inorg. Chem., 18, 1388 (1979).

b) L. Dosza, J.E. Sutton, H. Taube, Inorg. Chem., 21, 3997 (1982).

c) E. Singleton, H.E. Swanepoel, Inorg. Chim. Acta, 57, 217 (1982).

177) Zu ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der konformativen Beweglichkeit im Cyclohexylisocyanidsystem nach Koordination an paramagnetische Verschiebungsreagenzien vgl.:

a) R.v. Ammon, R.D. Fischer, B. Kanellakopulos, Chem. Ber., 104, 1072 (1971).

b) R.v. Ammon, B. Kanellakopulos, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76, 995 (1972).

178) E. Lorch, E. Breitmaier, Chem.-Ztg., 99, 87 (1975).

179a) L.F. Farnell, E.W. Randall, E. Rosenberg, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1971, 1078.

b) D.L. Cronin, J.R. Wilkinson, L.J. Todd, J. Magn. Reson., 17, 353 (1975).

c) D. Knol, N.J. Koole, M.J.A. de Bie, Org. Magn. Reson., 8, 213 (1976).

d) B. Crociani, R.L. Richards, J. Organomet. Chem., 144, 85 (1978).

180) R.W. Stephany, M.J.A. de Bie, W. Drenth, Org. Magn. Reson., 6, 45 (1974).

181) Eine detailliertere Beschreibung der elektronischen Struktur von Isocyaniden findet sich bei:

a) P. Fantucci, L. Naldini, F. Cariati, V. Valenti, C. Bussetto, J. Organomet. Chem., 64, 109 (1974).

b) A.C. Sarapu, R.F. Fenske, Inorg. Chem., 14, 247 (1975).

c) J.A.S. Howell, J.-Y. Saillard, A. le Beuze, G. Jaouen, J. Chem. Soc. Dalton, 1982, 2533.

182) H.L. Yale, E.R. Spitzmiller, J. Heterocycl. Chem., 13, 443 (1976).

183a) I. Ugi, DAS 1 158 500, 6. April 1962.

b) I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann, Angew. Chem., 77, 492 (1965).

184) K. Fischer, M. Hanack, Angew. Chem., 95, 000 (1983).

185) Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung kovalent verbrückter Dimerer und Trimerer vom Typ RO-$(PcSiO)_x$-PcSi-OR (x = 1,2) vgl. loc. cit 146a,b) sowie 148).

186) Neben dem eindimensional polymerisierten $[PcFe(p\text{-}dib)]_n$ sind auch zweidimensionale Rhodium(I)-Koordinationspolymere mit p-dib bzw. m-dib als Brückenliganden beschrieben:

a) A. Efraty, I. Feinstein, F. Frolow, L. Wackerle, J. Am. Chem. Soc., 102, 6341 (1980).

b) A. Efraty, I. Feinstein, L. Wackerle, F. Frolow, Angew. Chem., 92, 649 (1980).

187) C. Garrigou-Lagrange, J.-M. Lebas, M.-L. Josien, Spectrochim. Acta, 12, 305 (1958).

188) O. Schneider, persönliche Mitteilung.

189) A. Efraty, I. Feinstein, L. Wackerle, A. Goldman, J. Org. Chem., 45, 4059 (1980).

190) Zum Koordinationsverhalten von 1,4-Dithian als zweizähnigem Ligand vgl.:
S.R. Wade, G.R. Willey, Inorg. Chim. Acta, 72, 201 (1983) sowie die dort zitierte Literatur.

191) Zur Möglichkeit einer elektronischen "through-space"- bzw. "through-bond"-Wechselwirkung in zweikernigen Rutheniumkomplexen mit 1,4-Dithian als Brückenligand vgl.:
C.A. Stein, H. Taube, J.Am. Chem. Soc., 100, 1635 (1978).

192) Die Bindungsordnung der C-S-Bindung in Thianthren wurde bereits in verschiedenen experimentellen und theoretischen Arbeiten diskutiert. Hierzu vgl.:

a) H. Lynton, E.G. Cox, J. Chem. Soc., 1956, 4886.

b) G. Häfelinger, Tetrahedron, 27, 1635 (1971).

c) N.K. DasGupta, F.W. Birss, Tetrahedron, 36, 2711 (1980).

193a) M.J. Hitch, S.D. Ross, Spectrochim. Acta, 25 A, 1041 (1969).

b) P. Klaboe, ibid., 1437.

194) R. Fay, Arbeiten zur Dissertation.

195) E. Breitmaier, G. Bauer, ^{13}C-NMR-Spektroskopie, S. 61, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1977.

196) Eine umfassende Diskussion der Leitfähigkeitsmessung an gepreßten Pulvern findet sich in loc. cit. 48), Kap. 3.4.

197) D. Wöhrle, G. Koßmehl, G. Manecke, Makromol. Chem., 154, 111 (1972).

198) L.J. van der Pauw, Philips Res. Repts., 13, 1 (1958).

199) Nähere Angaben zum Aufbau dieser Meßzelle finden sich in loc. cit. 105).

200) Die Al_2O_3-Bauteile wurden den Maßvorgaben entsprechend von der Fa. Feldmühle AG, Plochingen, angefertigt.

201) $[X_5Ru\text{-}L\text{-}RuX_5]^{n+}$-Dimere mit L = 4,4'-Bipyridin weisen eine im Vergleich zu L = Pyrazin deutlich schwächere elektronische Kopplung der Metallzentren auf. Hierzu vgl. z.B. loc. cit. 161d).

202) S.D. Hottman, H.A. Pohl, Rev. Sci. Instrum., 42, 387 (1971).

203a) D. Cahen, J.R. Hahn, J.R. Anderson, Rev. Sci. Instrum., 44, 1567 (1973).

b) R.C. Teitelbaum, Ph.D. Thesis, Northwestern University, Evanston 1979.

204) Konzeption und Bau des Wärmetauschers: Fa. CryoVac GmbH, Troisdorf. Die zum Betriebssystem des Kryostaten gehörenden Regelblöcke 36 und 37 sowie das Temperatursteuergerät 40 (Abb. 77) wurden ebenfalls von der Fa. CryoVac bezogen. Alle anderen Bauteile der neuen Meßzelle wurden in der Metallwerkstätte des Chemischen Zentralinstituts der Universität Tübingen unter Leitung von Herrn D. Lessmann angefertigt, dem ich für seine stete Bereitschaft zu konstruktiver Zusammenarbeit danke.

205) Für die Abmischung der beiden Schaumkomponenten sowie für die qualifizierte Beratung hinsichtlich der Verarbeitung danke ich den Herren Dr. W. Schoberth und Dr. G. Hammen, Bayer AG, Dormagen.

206a) J. Metz, M. Hanack, unveröffentlicht.
b) O. Schneider, M. Hanack, Angew. Chem., 95, 000 (1983).
207) Nach Unterlagen von Dr. K. Selig, Lehrstuhl für Experimentalpyhsik II der Universität Tübingen.
208) W. Stöffler, Arbeiten zur Dissertation.
209) Die Substanz wurde freundlicherweise von Dr. J. Metz zur Verfügung gestellt. Darstellung: loc. cit. 109).
210) G. Tobias, Ber., 15, 2443 (1882).

Lebenslauf

Wolfram Kurt Kobel, geboren am 25. Februar 1954 in Hornberg, Sohn des Verwaltungsinspektors Hermann Kobel und seiner Ehefrau Liselotte, geb. Wöhrle.

1960 - 1964	Grundschule in Hornberg
1964 - 1972	Math.-naturwiss. Gymnasium in Hausach
1972	Abitur
1972 - 1980	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen mit Abschluß Diplom. Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack mit dem Thema: Versuche zur Darstellung von Phthalocyanatotitanverbindungen.
1980 - 1983	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Bayer, Braun, Breitmaier, Brendle, Gauglitz, Gönnenwein, Häfelinger, Hagenmaier, Hanack, Hoffmann, Jung, Kemmler-Sack, Kraus, Krüger, Krug, Kunze, Lindner, Lorenz, Mauser, Meier, Eu. Müller, Oberhammer, Oelkrug, Pauschmann, Pausewang, Pracht, Rieker, Rüdorff, Rundel, Seelig, Stegmann, Strähle, Suhr, Voelter, Zeil, Zeller.

ifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/6 43 21